

rosa N folgten), entstand ungefähr um dieselbe Zeit wie die Nitrosamin-Patente der B. A. S. F., die dasselbe Ziel verfolgten. Das diesem D. R. P. 85 387 entsprechende amerikanische Patent 557 228 trägt als Erfinder den Namen M. v. Gallois. Diese Erfolge allein würden genügen, um dem Dahingeschiedenen den Ruhm des richtungweisenden Bahnbrechers für die Druckerei zu sichern.

Damit aber war die Tätigkeit M. v. Gallois' um die Jahrhundertwende nicht erschöpft. Wenn man die Lehneseche Färberzeitung aus den Jahren 1891 bis 1900 aufschlägt, wird man fast in jedem Jahrgang eine Anzahl von Druckvorschriften aus der Hand M. v. Gallois' finden, die sich mit den verschiedensten Farbstoffen (Viktoriaviolett, Alizaringranat S, Alizaringranat R usw.) beschäftigen. Auch das überall bekannte und verbreitete Handbuch „Die Teerfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning“ hat M. v. Gallois zum Verfasser.

Als nun um das Jahr 1907 bis 1911 die große Ära der Küpenfarbstoffe einsetzte, da war auch M. v. Gallois eifrig dabei, mit dazu zu helfen, daß diese, heute im Vordergrund der Echtheitsbewegung stehende Farbstoffklasse auch für den Druck ausgewertet werde. Ein Vortrag, den er im Mai 1911 auf dem Koloristentag in Turin hielt, gibt von seinen erfolgreichen Bemühungen um den Druck mit indigoiden Küpenfarbstoffen (Halogenindigo, Thioindigo und seine Abkömmlinge) bezeugtes Zeugnis, Bemühungen, die den Schwierigkeiten gerecht zu werden versuchen, welche die schwer löslichen Leukoverbindungen dieser neuen Farbstoffe und

die Hydrosulfitreduktion überhaupt in der Druckerei verursachen.

Aber M. v. Gallois betätigte sich für seine Firma nicht nur als der bahnbrechende Techniker und wissenschaftliche Kolorist. Seine weiten Reisen, auf denen er die Druckereien fast aller europäischen Länder mit hochentwickelter Farbentechnik besuchte, brachten ihn mit den führenden Fachgenossen in Berührung. Sein reiches Wissen, das er durch eigene Arbeiten gesammelt hatte, sein gewinnendes Wesen, seine weltmännischen Umgangsformen, seine Sprachkenntnisse bestachen alle, die mit ihm zu tun hatten. Dadurch hielt er nicht nur die Beziehungen zu einheimischen und fremdländischen Kollegen aufrecht, er verschaffte auch damit sich und den wissenschaftlich vorgebildeten deutschen Druckern die gebührende Wertschätzung und das hohe Ansehen, in dem sie noch heute stehen.

In seinem Herzen grundgütig, besaß er kaum einen Feind, aber viele Freunde. Stets bereit zu lernen, hatte er noch bis in sein Alter hinein nicht nur für sein enges Gebiet, sondern auch für die gesamte Technik und Naturwissenschaft rege Anteilnahme. Auch dort, wo es etwas Künstlerisches, sei es im Reiche der bildenden Kunst, sei es auf dem Gebiete der Literatur- oder der Kulturgeschichte, zu erfahren gab, war er eifriger Hörer und Mitarbeiter. Seit dem Jahre 1890 lebte er mit seiner Frau Doris, geb. Klinger, in glücklichster Ehe, der drei Söhne und eine Tochter entsproßten. Allen denen, die mit ihm zu tun hatten und die seiner warmen Persönlichkeit viel zu danken haben, wird er unvergessen sein. [A. 5.]

Bryk.

Über 1,2,5,6-Tetraoxanthrachinon (Rufiopin) und 1,2,7,8-Tetraoxanthrachinon.

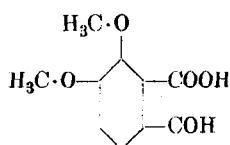
Von Prof. Dr. GUSTAV HELLER.

Nach Versuchen von Konrad Müller und Erhard Mertz.

Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

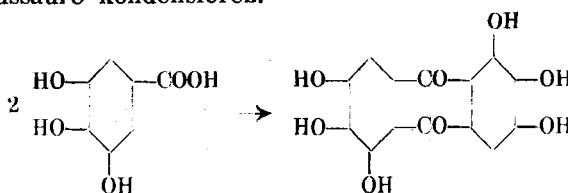
(Eingeg. 15. November 1928.)

Die der Bildung des Rufiopins zugrunde liegende Farbreaktion ist zuerst 1853 von Anderson¹⁾ beobachtet und drei Jahre später von ihm weiter untersucht worden²⁾. Es fand sich, daß Opiansäure (2-Aldehydo-5,6-dimethoxybenzoësäure) beim Erwärmen mit konzen-



trierter Schwefelsäure einen Farbstoff liefert, „welcher mit Eisen- und Tonerdebeizen alle Farben gibt, die man bei Anwendung von Krapp hervorbringt“. Anderson hielt es nicht für unmöglich, daß die Substanz mit Alizarin identisch sei.

Später haben Liebermann und Chojnacki³⁾ die Untersuchung des Farbstoffs aufgenommen, nachdem inzwischen gefunden war, daß zwei Moleküle Gallussäure sich durch konzentrierte Schwefelsäure zu Rufi-gallussäure kondensieren.

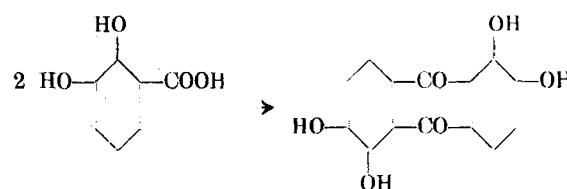


¹⁾ LIEBIGS Ann. 86, 188, 191 [1853].

²⁾ Ebenda 98, 151 [1856].

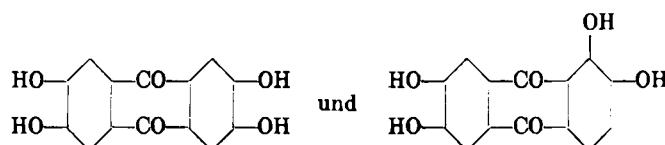
³⁾ Ebenda 162, 321 [1872].

Infolgedessen drängte sich ihnen die Ansicht auf, daß sich aus Opiansäure durch die Einwirkung der Mineralsäure unter Verseifung der Methoxyle und Abspaltung der zur Carboxylgruppe oxydierten COH-Gruppe intermediär Hypogallussäure (Brenzcatechino-carbonsäure) bilde, welche sich dann kondensiere;



demnach wäre dem Rufiopin die Struktur eines 1,2,5,6-Tetraoxanthrachinons zuzuschreiben. Man erwärmt zweckmäßig die Opiansäure mit der 25fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf 180°, und es ist verständlich, daß diese Reaktion wegen der verschiedenen Umformungen nicht glatt verlaufen kann. Die Reinigung des Produktes bereitete Schwierigkeiten, welche Liebermann und Chojnacki nicht überwunden haben, wie sich aus der Gegenüberstellung des von ihnen erhaltenen Präparates mit den Eigenschaften des jetzt vorliegenden reinen Rufiopins ergibt (siehe später). Daß aber bei der Bildung der Substanz eine Analogie zur Entstehung des Anthrachinonderivates (Rufigallussäure) aus Gallussäure vorhanden ist, folgt schon daraus, daß das Produkt von Liebermann und Chojnacki bei der Zinkstaubdestillation 10% „rohes Anthracen“ liefert.

Nun hat aber A. K. Miller⁴⁾, welcher die Brenzcatechin-o-carbonsäure allerdings nur in kleiner Menge in Händen hatte, angegeben, daß dieselbe beim Schmelzen CO_2 verliert und Brenzcatechin bildet. Es könnte allerdings die Kondensation bei einem als Zwischenprodukt anzunehmenden Derivat der Brenzcatechin-o-carbonsäure möglich sein, aber man muß auch den Fall ins Auge fassen, daß das in der Opiansäure vorhandene Carboxyl eliminiert wird und die oxydierte COH -Gruppe erhalten bleibt, wodurch sich 3,4-Dioxybenzoësäure (Protocatechusäure) oder ein Derivat derselben bildet. Erfolgt hiermit die Kondensation, so kann ebenfalls Rufiopin entstehen, aber die Uneinheitlichkeit der Reaktion ergibt sich, selbst wenn man annimmen wollte, daß die Kondensation der Protocatechu-



säure oder eines Derivates in glatter Weise bewerkstelligt werden könnte, daraus, daß im Gegensatz zur Kondensation der Gallussäure, wobei nur ein Hexaoxyanthrachinon entsteht, hier noch zwei isomere Tetraoxyverbindungen, nämlich 2,3,6,7- und 1,2,6,7-Tetraoxyanthrachinon⁵⁾ sich bilden können, und ferner daraus, daß tatsächlich der Versuch, die reine Protocatechusäure mit konzentrierter Schwefelsäure zu kondensieren, nach den Angaben von Noeling und Bourcart⁶⁾ nur geringe Mengen einer ebenfalls nicht einheitlichen Substanz ergibt (aus 30 g Säure nur 0,15 g Farbstoff, also beträchtlich weniger als aus Opiansäure), welche eine ziemlich große Übereinstimmung mit den Eigenschaften zeigen, die Liebermann und Chojnacki für das Rufiopin angeben.

Besser verläuft die Farbstoffbildung nach Kunz-Krause und Manicke⁷⁾ durch rasches Erhitzen der Protocatechusäure im Glaskröpfchen, aber auch nur in geringer Ausbeute; sie erhielten ein rotgelbes Sublimat, aus dem nach Auslaugen mit heißem Wasser ein Farbstoff resultierte, der sich rufiopinähnlich verhielt. Bei der Wiederholung des Versuches konnte durch Kristallisation aus Eisessig ein Präparat erhalten werden, welches dem weiter unten beschriebenen reinen Rufiopin ähnlich war, aber anscheinend Isomere enthielt, entsprechend der vorhergehenden theoretischen Überlegung; dem entspricht auch das Resultat der Acetylierung, welche eine Substanz ergab, die etwa 15° niedriger schmolz als Rufiopinacetat.

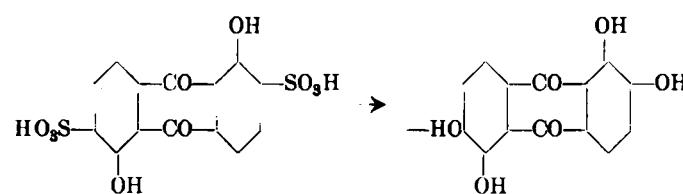
Reines Rufiopin (wobei die Voraussetzung gemacht wird, daß 1,2,5,6-Tetraoxanthrachinon den wesentlichen Bestandteil des bisher als Rufiopin bezeichneten Präparates bildet) ist schon vorher bei einem glatt verlaufenden Prozeß, nämlich durch Alkalischmelze der Anthrarufin-(1,5-Dioxyanthrachinon)-disulfosäure von den Farbenfabriken vormals Bayer (D. R. P. 103 988, erteilt am 24. 4. 1899) erhalten worden.

⁴⁾ LIEBIGS Ann. 220, 118 [1883].

⁵⁾ Daß diese nebeneinander entstehen, ist schon deshalb wahrscheinlich, weil bei der Kondensation der m-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäure nach der Untersuchung von Opfermann (LIEBIGS Ann. 280, 8 [1894]) (mit der 20—25fachen Menge Schwefelsäure bei 140—145° während 8 Stunden) die drei möglichen Dioxyanthrachinone erhalten werden.

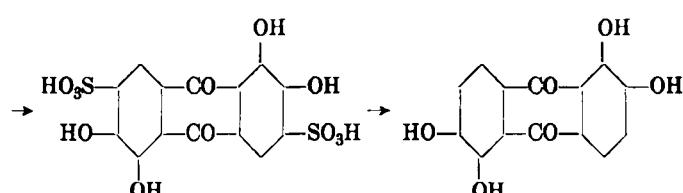
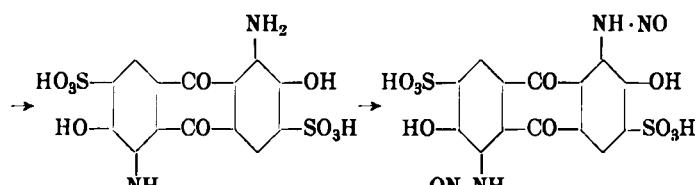
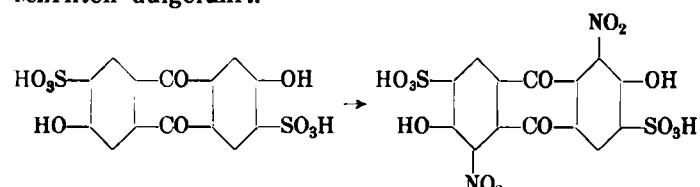
⁶⁾ Chem. Ztrbl. 1882, 488.

⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 197 [1920].



Auf analogem Wege ist aus Chrysazin-(1,8-Dioxyanthrachinon)-disulfosäure durch Alkalischmelze 1,2,7,8-Tetraoxanthrachinon gewonnen worden⁸⁾.

Über die Stellung der Sulfo- und Hydroxylgruppen, die durch Alkalischmelze entstehen, ist beim Rufiopin eine weitere Untersuchung entbehrlich, weil es mir gelang, von der Anthraflavinsäure (2,6-Dioxyanthrachinon) aus durch verschiedene Umformungen hindurch zu demselben Tetraoxanthrachinon zu gelangen, womit dessen Konstitution sichergestellt ist. Der Verlauf der Reaktionen ist durch folgende Formenbilder gekennzeichnet; einige der Zwischenprodukte sind schon in Patentschriften aufgeführt.



Die Entstehung desselben Endproduktes, nämlich des Rufiopins, in ebenfalls recht glatt verlaufenden Reaktionen, läßt auch hier die Formeln aller Zwischenprodukte mit Sicherheit als feststehend erscheinen.

Die Diazotierung der Diamino-(anthraflavin)-disulfosäure mußte in konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen werden, und die aus der sauren Lösung sich in Form des Dinatriumsalzes ausscheidende Diazoverbindung ist als Nitrosamin aufzufassen, da sie ziemlich stabil war und nur sehr langsam kuppelte. Sie vermag aber auch in der isomeren Form als echte Diazoverbindung zu reagieren, weil sie mit Kupferchlorür in salzsaurer Lösung in 1,5-Dichloranthraflavindisulfosäure überging und beim Kochen mit Kupfersulfatlösung 1,2,5,6-Tetraoxanthrachinon-3,7-disulfosäure ergab. Diese Verbindung konnte durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr entsulfuriert werden und ging dabei in Rufiopin über, welches mit dem aus Anthrarufindisulfosäure erhaltenen identisch war.

Daß es sich bei den bisher erhaltenen Rufiopinpräparaten um Gemenge handelt, ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

⁸⁾ Wir sind der I. G. Farbenindustrie für die Überlassung größerer Mengen der beiden Präparate zu Dank verpflichtet, ebenso für erhaltene Anthraflavinsäure.

	Angaben von Liebermann und Chojnacki	Angaben von Noelting und Bourcart	Rufiopin nach Kunz-Krause und Manicke, und dann aus Eisessig kristallisiert	1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon	1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon
Kristallform	Krusten aus Äther gelbrot	kristall. Krusten rötlich	gebogene Nadeln rotbraun bis 360° nicht	Nadelchen rotbraun bis 340° nicht	derbe Prismen rotglänzend gegen 315°
Farbe	unter Zersetzung in orangefarbig. Flocken sublim.	—	—	—	—
Schmelzpunkt	violettrot	—	violett	blauviolett	rot
Lösung in konz. H_2SO_4	violettrot	—	rot	rotviolett	blauviolett
Verdünnte NaOH	rotbraun	violettbrauner Niederschlag	—	blaustichig dunkelrot, schwer lösliches Salz	violett
Verdünntes Ammoniak	rotbraun	violetter Niederschlag, allmählich entstehend	—	blauvioletter Niederschlag	blauvioletter Niederschlag
Verd. Ammoniak + Bleiacetat	rotbraun	braun, flockiger Niederschlag	—	blauvioletter Niederschlag	blauer Niederschlag
KOH konzentriert	—	in Alkohol violett	blauviolett, blauer als 1,2,5,6-Tetraoxy	blauviolettes Salz	blaues Salz
Sodalösung	—	—	—	dunkelrot	blauviolett
20proz. Oleum	—	—	gegen 245°	rot, blaustichig 260—263°	rot, blaustichig 236—238°
Schmelzp. d. Acetylverbindung	—	—	—	—	—

Bei der Sulfurierung des Rufiopins treten zwei Sulfogruppen ein, und es ist anzunehmen, daß analog der Bildung der Alizarinsulfosäure, wobei die Sulfogruppe zum Hydroxyl benachbart eingreift, hier dieselbe Orientierung erfolgt und die 3,7-Disulfosäure entsteht.

Wie bei ähnlichen Substanzen, ließen sich durch Zugabe von Brom zur heißen, wässrigen Lösung die Sulfogruppen gegen Brom austauschen⁹⁾ unter Bildung von 3,7-Dibromrutiopin. Dieselbe Verbindung entsteht durch direkte Einwirkung von Brom auf Rufiopin in Eisessig oder Alkohol.

Sehr eigenartig gestaltete sich die Einwirkung der Salpetersäure auf Rufiopin; wegen der dabei auftretenden neuen Erscheinungen werden die Verhältnisse an anderer Stelle besprochen werden.

Es ist dann versucht worden, aus Isoanthraflavinsäure (2,7-Dioxyanthrachinon) auf einem dem oben beschriebenen Verfahren, welches von der Anthraflavinsäure zu Rufiopin führte, analogen Wege zum 1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon zu gelangen; hier ergaben sich aber unerwartete Schwierigkeiten. Es sind daher mit dem von der Technik zur Verfügung gestellten Präparat einige Reaktionen angestellt worden.

Bei der Acetylierung ließ sich sowohl die normale Tetraacetylverbindung als auch eine Diacetylverbindung isolieren.

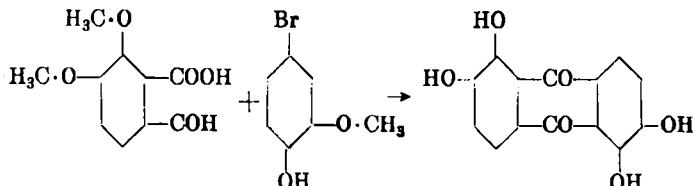
Die Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure ging bei 130—140° gut vonstatten, und die Isolierung der 1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon-3,6-disulfosäure erfolgte durch das Kaliumsalz.

Bei der Einwirkung von Brom auf die Suspension der Tetraoxyverbindung in Alkohol entsteht ein gut kristallisiertes Dibromderivat.

In neuester Zeit ist von Puntambeker und Adams¹⁰⁾ mitgeteilt worden, daß sie aus Opiansäure und Bromguajacol über verschiedene Zwischenprodukte 1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon erhalten haben. Mit Fortlassung der intermediären Substanzen stellt sich die Reaktion folgendermaßen dar:

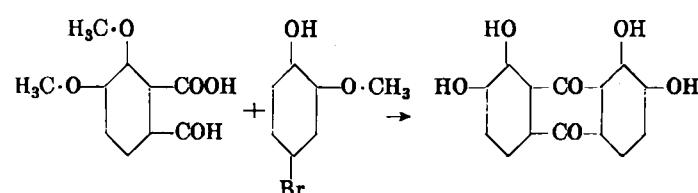
⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2704 [1913].

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 486; Chem. Ztrbl. 1927, I, 2200.



Die amerikanischen Forscher finden für ihr Tetraoxyanthrachinon den Schmelzpunkt 316—318° und für die daraus erhaltene Acetylverbindung 237—238°, und sie geben an, daß sie ihre Substanzen mit dem nach Kunz-Krause und Manicke dargestellten Rufiopin verglichen und die Identität festgestellt hätten. Nun zeigt aber letzteres Präparat nach dem Umkristallisieren aus Eisessig, obwohl es nicht ganz einheitlich ist, keinen Schmelzpunkt bis 360°, und die daraus erhaltene, nicht einheitliche Acetylverbindung schmolz erst gegen 245°.

Dagegen schmilzt reines 1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon bei 315°, und die daraus dargestellte Acetylverbindung bei 236—238°, so daß die Identität mit dieser Substanz wahrscheinlicher ist als das Vorliegen von Rufiopin. In der Tat ist es theoretisch nicht ausgeschlossen, daß die Reaktion auch in folgender Weise verlaufen kann:



Experimenteller Teil.

Anthraflavinsäure (Müller).

Die zur Verfügung stehende Substanz ließ sich außer nach Pfeiffer¹¹⁾ durch das Pyridinsalz auch in der Weise reinigen, daß 10 g technisches Präparat in 180 ccm 2n-Natronlauge heiß gelöst wurden; die filtrierte Flüssigkeit schied nach einiger Zeit das Natriumsalz¹²⁾ der Anthraflavinsäure in dunkelroten Nadeln ab; die daraus isolierte Substanz ist ein gelbes Pulver, welches sich von 360° ab unter Braunfärbung zu zersetzen be-

¹¹⁾ LIEBIGS Ann. 398, 149, 192 [1913].

¹²⁾ Rosenstiehl, Bull. Soc. chim. France (2) 29, 436.

gann. Es löst sich außer in Soda auch in heißer Natriumacetatlösung, in kalter dagegen nicht.

1,8-Dinitro-3,7-disulfoanthraflavinsäure.

Die Verbindung ließ sich sowohl durch Nitrieren der isolierten Anthraflavin-disulfosäure als auch nach dem Verfahren des D. R. P. 99 874 durch Zusammenziehen der beiden Vorgänge zu einer Operation erhalten.

10 g gereinigte Anthraflavinsäure wurden mit der achtfachen Menge einer ungefähr 15% SO₃ enthaltenden Schwefelsäure (15%iges Oleum) eine halbe Stunde auf 125° erhitzt. Als eine Probe in Wasser klar löslich war, wurde mit 60 ccm konzentrierter Schwefelsäure verdünnt und mit 5 g Salpetersäure in 20 g Schwefelsäure versetzt; die ausgeschiedene Sulfosäure verwandelt sich allmählich in einen Brei von Dinitrodisulfosäure. Nach 16 Stunden wurde auf Glaswolle abgesogen, die Substanz in 100 ccm Wasser gelöst, filtriert und die Flüssigkeit mit wenig konzentrierter Kochsalzlösung versetzt. Das sich bald abscheidende Dinatriumsalz der Dinitro-disulfoanthraflavinsäure lässt sich aus Wasser mit Chlornatriumzusatz umkristallisieren und enthält Kristallwasser. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0,1708 g Sbst.: 7,95 ccm N bei 24°, 750 mm. — 0,0936 g: 0,0250 g Na₂SO₄.

C₁₄H₈O₁₄N₂S₂Na₂. Ber.: Na 9,7; N 5,9.
Gef.: Na 9,69; N 5,94.

Wird die Verbindung oder auch das Sulfurierungsgemisch mit überschüssiger Salpetersäure stehen gelassen, so scheidet sich ein gelber Kristallbrei ab, welcher aus Tetranitroanthraflavinsäure besteht.

1,8-Dinitroanthraflavinsäure.

1,5 g Natriumsalz der Dinitro-disulfoanthraflavinsäure mit 20 ccm Wasser und 7 Tropfen Schwefelsäure sechs Stunden im Rohr auf 170° erhitzt, geben gelbe Nadeln von Dinitroanthraflavinsäure. Die Substanz lässt sich aus Alkohol oder Eisessig umkristallisieren und zersetzt sich gegen 350—375° unter Braunfärbung. Die Verbindung kann auch nach dem Verfahren des D. R. P. 112 179 durch Versetzen der in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Anthraflavinsäure mit 2 Mol. Salpeter erhalten werden, wobei die Substanz sich allmählich ausscheidet. Die filtrierte Verbindung wurde durch Aufnehmen in Natriumacetatlösung, Ausfällen mit Säure und wiederholtes Kristallisieren aus Eisessig gereinigt. Die Substanz ist außer in Aceton im allgemeinen schwer löslich und gibt ein gut kristallisierendes Pyridinsalz.

C₁₄H₈O₈N₂. Ber.: C 50,93; H 1,83; N 8,49.
Gef.: C 51,02; H 1,87; N 8,48.

1,5-Diamino-2,6-dioxanthrachinon.

3 g Dinitroanthraflavinsäure wurden in 9 ccm 7/8-Natronlauge gelöst und langsam mit 9 g Chlornatrium in 9 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Als nach drei Stunden der Farbton in Dunkelviolett übergegangen war, wurden 10 ccm 25%ige Natronlauge zugegeben, worauf sich das Natriumsalz in schwarzvioletten Nadeln abschied; sie lassen sich aus wenig Wasser mit Zusatz starker Lauge umkristallisieren. Die freie Verbindung scheidet sich aus Pyridin mit 2 Mol. Lösungsmittel ab, welche beim Trocknen auf dem Wasserbade entweichen. Die Substanz bleibt bis 350° ungeschmolzen, ist in Alkohol, Eisessig, Phenol schwer löslich, sonst fast unlöslich.

C₁₄H₁₀O₄N₂. Ber.: C 62,25; H 3,73; N 10,38.
Gef.: C 62,17; H 3,75; N 10,26.

Das Natriumsalz, in Wasser gelöst und ganz schwach mit Essigsäure angesäuert, färbt Wolle weinrot an, Chrombeize wird etwas dunkler gefärbt. Diazotierungs-

versuche der Substanz ergaben keine befriedigenden Resultate.

1,5-Diamino-3,7-disulfoanthraflavinsäure^{13).}

Löst man einen Teil Natriumsalz der Dinitroanthraflavinsäure in der fünfzehn Menge Wasser und erwärmt nach allmählicher Zugabe von drei Teilen Chlornatrium eine Stunde auf 60°, so geht die Färbung in Dunkelviolett über. Das beim Erkalten abgeschiedene Natriumsalz löst sich in Wasser mit violetter, in der Durchsicht roter Farbe; auf Zugabe von 50%iger Essigsäure wird die Lösung rot, und es kristallisiert das Dinatriumsalz aus, welches durch Umkristallisieren unter Zugabe von wenig Essigsäure in roten Nadeln erhalten wurde.

C₁₄H₈O₁₀N₂S₂Na₂. Ber.: Na 9,7; N 5,9.
Gef.: Na 9,69; N 5,94.

1,5-Dinitrosamino-3,7-disulfoanthraflavinsäure.

1 g Natriumsalz der Diamino-disulfosäure wurden in 40 g Wasser und 10 g konzentrierter Salzsäure verrührt und diazotiert; es erfolgt alsbald Lösung und dann Abscheidung von schimmernden Blättchen; man kann die Reaktion durch vorsichtiges Erwärmen vollenden, worauf sich nach Zusatz einiger Kubikzentimeter Chlornatriumlösung das Dinatriumsalz der Dinitrosamino-disulfoanthraflavinsäure abscheidet. Es wurde filtriert und aus 15 ccm Wasser durch Erwärmen auf 80° umkristallisiert und so in dünnen Prismen erhalten, die in der Durchsicht gelb, in der Aufsicht dunkelbraun mit grünem Metallschimmer waren. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schwach gelb. In Wasser braun löslich, auf Zusatz von Alkali bald grün werdend; mit alkalischem β-Naphthol erfolgt nur langsam Kupplung unter Dunkelrotfärbung.

C₁₄H₈O₁₂N₄S₂Na₂. Ber.: N 10,53; Na 8,65.
Gef.: N 10,7; Na 8,83.

1,5-Dichlor-3,7-disulfoanthraflavinsäure.

Nach Zugabe von 0,5 g Kupferchlorür in 3 g konzentrierter Salzsäure zu 1 g Natriumsalz des Nitrosamins in 6 g Salzsäure erfolgt langsam Stickstoffentwicklung, die nach einigen Stunden durch Erwärmen auf 40° zu Ende geführt wurde. Beim Stehen kristallisiert das Natriumsalz der 3,7-Dichloranthraflavindisulfosäure aus und wird aus Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure einige Male umkristallisiert. Die gelborangefarbige alkalische Lösung schlägt auf Salzsäurezusatz nach Hellgelb um. Wolle wird in saurer Flotte rotorange, chromgebeizte Wolle braunorange angefärbt; die Färbungen sind, der Stellung der Hydroxylgruppen entsprechend, nicht sehr kräftig. Die exsikkatortrockne Substanz enthält 1 Molekül Wasser.

C₁₄H₈O₁₀S₂Cl₂Na₂, H₂O. Ber.: Na 8,66; Cl 13,35; H₂O 1,0.
Gef.: Na 8,66; Cl 13,53; H₂O 1,14.

1,2,5,6-Tetraoxanthrachinon-3,7-disulfosäure^{14).}

Eine Lösung von 2 g Nitrosaminsalz wurde in eine siedende Lösung von 15 g Kupfersulfat in 10 ccm Wasser gegossen und unter Rückfluß erhitzt, wobei lebhafte Stickstoffentwicklung einsetzte und die Färbung allmäh-

¹³⁾ Siehe D. R. P. 99 611.

¹⁴⁾ Die Verbindung soll sich nach D. R. P. 104 244 durch Oxydation der Diaminodisulfoanthraflavinsäure bilden, doch sind die angegebenen Eigenschaften nicht die der reinen Substanz.

lich nach Blauviolett umschlug. Nach drei Stunden war die Reaktion beendet, und beim Stehen schied sich neben Kupfersulfat das Salz der Tetraoxyanthrachinondisulfosäure ab; die Hauptmenge des Vitriols wurde ausgelesen, das übrige in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die vom Kupfersulfid filtrierte Lösung schied nach starkem Eindampfen auf Zugabe von Chlornatriumlösung das Natriumsalz der Säure ab, welches durch viermaliges Umkristallisieren aus salzsäure- und kochsalzhaltigem Wasser in gelben Nadeln rein erhalten wurde. Die Substanz löst sich in Wasser orange, bei sehr starker Verdünnung rot werdend. Mit Alkali entsteht ein violettes, schwer lösliches Salz. Die Säure färbt Wolle lebhaft orange, chromgebeizte braunrot an.

0,1028 g Sbst.: 0,1028 g BaSO_4 . — 0,0776 g Sbst.: 0,0228 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Na}_2$. Ber.: S 13,47; Na 9,66.
Gef.: S 13,73; Na 9,51.

1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon (Rufiopin).

1 g tetraoxyanthrachinon-disulfosäures Natrium wurde mit 20 ccm Wasser und 15 Tropfen Schwefelsäure im Rohr vier Stunden auf 175—185° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde mit Wasser zur Lösung unveränderter Substanz erhitzt und heiß filtriert. Die nochmals mit verdünnter Salzsäure behandelte Verbindung wurde getrocknet und mit Eisessig extrahiert, worauf Rufiopin in orangeroten Nadeln sich ausschied (0,2 g); auch in Alkohol und Toluol ist die Verbindung schwer löslich, in Pyridin und anderen hochsiedenden Agenzien leichter. Von 290° ab beginnt die Substanz sich zu verfärbten, schmilzt aber bis 340° nicht. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt mit violetter, rauchende mit dunkelroter Farbe und blauer Fluorescenz auf; verdünntes Ammoniak löst blaustrichig dunkelrot, ein schwer lösliches Salz gebend, verdünnte Soda dunkelrot. Die violette Lösung in verdünntem Alkali scheidet bald ein schwer lösliches Salz ab; in ammoniakalischer Lösung wird durch Chlorbarium ein rotbrauner, durch Chlorcalcium ein violetter Lack gefällt. Die Substanz färbt chromgebeizte Wolle rotviolett an, verschiedene gebeizte Baumwollstreifen rotbraun bis schwarzviolett.

0,1267 g Sbst.: 0,2873 g CO_2 ; 0,0346 g H_2O .
 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$. Ber.: C 61,79; H 2,97.
Gef.: C 61,84; H 3,04.

Die Verbindung erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem aus Anthrarufindisulfosäure durch Alkalischmelze erhaltenen Präparat, welches uns durch das Entgegenkommen der I. G. Farbenindustrie in größerer Menge und guter Reinheit zur Verfügung stand.

Tetraacetylrufiopin wurde durch ein viertelstündiges Erhitzen der Substanz mit einem Teil Natriumacetat und zehn Teilen Essigsäureanhydrid unter Rückfluß erhalten. Die erstarrte Masse wurde bis zum völligen Sandigwerden der Verbindung mit Wasser gewaschen, filtriert, mit genügenden Mengen verdünnten Ammoniaks gut verrührt und die getrocknete Substanz aus viel Alkohol oder Eisessig umkristallisiert. Es wurden so schwach gelbe Nadeln erhalten, die von 230° an sich dunkel färbten und bei 260—263° unscharf unter Zersetzung schmolzen. Unlöslich in verdünntem Alkali, bei langerem Stehen oder Erhitzen beginnt die Verseifung unter Violettfärbung.

4,565 mg Sbst.: 10,230 mg CO_2 ; 1,61 mg H_2O .
 $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$. Ber.: C 60,0; H 3,6.
Gef.: C 59,89; H 3,87.

Rufiopin nach Kunz-Krause und Manicke (Mertz).

Es wurde ebenfalls gefunden, daß die thermische Kondensation der Protocatechusäure sehr unvollkommen verläuft.

4 g der Säure wurden in 6—8 Portionen geteilt und diese in Reagensgläsern einzeln erhitzt. Der obere Teil der Gläser war mit einem feuchten Tuch umwickelt und die Röhrchen wurden rasch in die heiße Flamme gehalten, und zwar wagerecht, sobald die Sublimation begann. Der größte Teil der Protocatechusäure verflüchtigte sich unverändert. Die kondensierten Anteile vieler Versuche wurden herausgekratzt, mit heißem Wasser ausgezogen und der braunrote Rückstand aus Eisessig kristallisiert. Man erhielt gebogene und zu Sternchen vereinigte Nadeln, die bis 360° nicht schmolzen; die schwefelsaure Lösung war weniger blau und tief als die des reinen 1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinons.

0,05 g Substanz wurden mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat eine Viertelstunde erhitzt; nach dem Erkalten wurde mit Wasser verrührt und filtriert. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhielt man eine Acetylverbindung, welche gegen 245° schmolz und sich als ein Gemisch von breiten gelben und schwächer gefärbten, haarfeinen Nadeln erwies.

Es ist demnach wahrscheinlich, daß durch Erhitzen der Protocatechusäure neben 1,2,5,6- auch andere Tetraoxyanthrachinone sich bilden.

Rufiopin-3,7-disulfosäure.

1 g Rufiopin wurde mit 6—8 ccm 20%igem Oleum eine halbe Stunde auf 135—140° erhitzt, bis klare Wasserlöslichkeit erreicht war. Die wässrige Lösung gibt mit essigsaurer Alkali rote bis rotviolette Niederschläge. Brauchbarer ist das rotgelbe Salz, welches im Gegensatz zu dem nichtfällenden Chlornatrium mit Chlorkalium entstand. Es ließ sich aus Wasser unter Zusatz von Chlorkalium und etwas Alkohol umkristallisieren. Die Substanz wurde bei 120° getrocknet.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_{12}\text{S}_2\text{K}_2$. Ber.: K 15,4; S 12,6.
Gef.: K 15,2; S 12,7.

3,7-Dibromrufiopin.

Die Verbindung wird durch Erwärmen der Suspension von einem Teil Rufiopin in 20 Teilen Eisessig, schneller in 25 Teilen Alkohol mit Bromeisessiglösung auf dem Wasserbade erhalten. Die Substanz läßt sich aus viel Alkohol umkristallisieren, auch aus Eisessig und höher siedenden Lösungsmitteln.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{Br}_2$. Ber.: Br 37,2.
Gef.: Br 37,4.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung violett, in verdünntem Ammoniak und Laugen rot bis blauviolett und gibt auch schwer lösliche Salze. Die Ausfärbungen sind von denen des Rufiopins kaum verschieden.

Dieselbe Substanz entsteht, wenn man die wässrige Lösung der Rufiopindisulfosäure mit Bromeisessig auf dem Wasserbade erhitzt. Im Laufe einer Stunde erfolgt fast völlige Entfärbung der Flüssigkeit unter Abscheidung von Dibromrufiopin, welches sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol als identisch mit dem durch direkte Bromierung erhaltenen Präparate erwies.

1,2,7,8-Tetraoxyanthrachinon.

Die aus Chrysazindisulfosäure durch Alkalischmelze dargestellte und zur Verfügung stehende Substanz ist in reinem Zustande in Eisessig, Alkohol, Essigester, Aceton, Pyridin leichter löslich als Rufiopin. Die Lösungen sind

gelbrot und scheiden beim Stehen Kristalle ab, so aus Eisessig glänzendrote Prismen, welche gegen 315° unter Dunkelfärbung und Sublimation schmelzen.

0,1876 g Sbst.: 0,4234 g CO_2 ; 0,0526 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$. Ber.: C 61,79; H 2,97.

Gef.: C 61,55; H 3,13.

Diacetyl-1,2,7,8-Tetraoxanthrachinon.

0,5 g Substanz wurden mit 2,5 ccm Eisessig, 1 ccm Essigsäureanhydrid und 0,25 g Natriumacetat zum Sieden erhitzt, wobei die Substanz in goldgelbe Kristalle überging. Nach Vollendung der Reaktion wurde heiß filtriert und aus Eisessig umkristallisiert. Breite Nadeln, welche von 235° an sintern und bei 242° unter Gasentwicklung schmelzen. Sie lösen sich in verdünnter Lauge sofort erst rot, dann blau, in Ammoniak blutrot, in konzentrierter Schwefelsäure bordeauxrot.

Tetraacetyl-1,2,7,8-Tetraoxanthrachinon.

1 g Tetraoxanthrachinon wurde mit 7 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat eine Stunde unter Rückfluß erhitzt, wobei die zuerst ausgeschiedene Diacetylverbindung wieder in Lösung ging. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wurde mit Wasser verrieben und aus Eisessig kristallisiert. Grünlichgelbe Nadelchen, welche nach vorherigen Sintern unter Gasentwicklung und Schwärzung bei $236-238^\circ$ schmolzen. Löst sich nur langsam in Alkali.

Der Acetylgehalt beider Substanzen wurde in der Weise bestimmt, daß gewogene Mengen durch halb- bis einstündiges Kochen mit verdünnter (bei der Tetraacetylverbindung mit konzentrierter) Natronlauge verseift wurden; man säuerte dann mit verdünnter Schwefelsäure an, trieb die Essigsäure mit Wasserdampf über und bestimmt sie titrimetrisch. Es wurden so befriedigende Werte erhalten (29,5 und 55,7 statt 33,7 und 54,5% Essigsäure).

1,2,7,8-Tetraoxanthrachinon-3,6-disulfosäure.

Die Darstellung erfolgte wie bei der Sulfurierung des Rufiopins, und die wässrige Lösung der Disulfosäure

wurde mit Chlorkalium gefällt und aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Chlorkalium umkristallisiert. Die Substanz zeigt ähnliche Eigenschaften wie die isomere Verbindung.

Dibrom-1,2,7,8-Tetraoxanthrachinon.

Wird fein zerriebenes 1,2,7,8-Tetraoxanthrachinon in 15 Teilen Alkohol suspendiert und Brom zugegeben, so erfolgt bald Lösung der Substanz und dann Ausscheidung des kristallisierten Halogenderivates. Die filtrierte Verbindung stieß beim Trocknen auf dem Wasserbade reichlich Bromwasserstoffdämpfe aus. Die Substanz ist im allgemeinen schwer löslich und wurde durch Extraktion mit Eisessig im Soxhletapparat umkristallisiert, wobei goldgelbe Nadeln erhalten wurden.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{Br}_2$. Ber.: Br 37,2.

Gef.: Br 37,7.

In den Farbreaktionen ist gegenüber denen der halogenfreien Verbindung kaum eine Verschiedenheit vorhanden, die ammoniakalische Lösung ist wenig blauer. Die zugehörige Acetylverbindung bildet nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schwach gelbe Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von $236-238^\circ$ zeigten.

[A. 214.]

Nachricht.

Herr Prof. Roger Adams hatte die Freundlichkeit, mir Proben seines Tetraoxanthrachinons und der zugehörigen Tetraacetylverbindung zu übersenden. Wir konnten feststellen, daß die Vermutung, wonach das von Puntambeker und Adams als 1,2,5,6-Tetraoxanthrachinon bezeichnete Präparat in Wirklichkeit als 1,2,7,8-Tetraoxanthrachinon anzusprechen ist, richtig war. Es ergibt sich dies daraus, daß nicht nur die Verbindung selbst mit dem aus Chrysazin (1,8-Dioxyanthrachinon) dargestellten Präparat identisch war, sondern auch die Tetraacetylverbindung in den Eigenschaften, einschließlich Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ($237-238^\circ$), keinen Unterschied zeigte.

Es ist also sowohl die Konstitution des 1,2,5,6-Tetraoxanthrachinons durch zwei unabhängige Bildungsweisen, vom 1,5- und vom 2,6-Dioxyanthrachinon ausgehend, gewährleistet, als auch die des 1,2,7,8-Tetraoxanthrachinons, nämlich aus 1,8-Dioxyanthrachinon durch Sulfurierung und Kalischmelze, sowie aus Opiansäure und Bromguajacol.

Beitrag zur Stöchiometrie der Silicate.

Von Prof. Dr. B. GOSSNER.

Mineralogisches Institut der Universität München.

(Eingeg. 8. November 1928.)

Einleitung.

Bei den natürlichen Silikaten ist es bekanntlich vielfach noch nicht möglich, die aus der Analyse sich ergebenden Molekularverhältniszahlen im Sinne einer befriedigenden formelmäßigen Darstellung der chemischen Zusammensetzung zu verwerten. In Fällen eines Aufbaues des Kristalles aus einer größeren Zahl von Oxyden oder eines mutmaßlich wenig einfachen Verhältnisses derselben im grundlegenden Bauplan ist die Aufgabe offenbar dadurch besonders schwierig gestaltet, daß sie als Summe einer größeren Zahl von Einzelfragen erscheint. Aber es gibt auch Silikate von anscheinend einfacher Zusammensetzung, bei welchen die Molekularverhältniszahlen der Analyse in ihrer Auswertung auf eine mutmaßliche formelartige Darstellung des stofflichen Bestandes sich nicht restlos in befriedigender Weise aufteilen lassen. Angesichts der so sich ergebenden Abweichungen vom zu erwartenden einfachen Verhältnis der Oxyde liegt die Frage nahe, ob bei Silikaten die stöchiometrischen Gesetze überhaupt in ihrer vollen

Strenge, wie etwa bei einfachen Salzen, wirksam seien.

Das bekannte Beispiel dieser Art mit einfacherem stofflichen Bestand ist der Nephelin, SiO_4AlNa . Aber es ist festgestellt, daß das Verhältnis $\text{SiO}_4 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 2 : 1 : 1$ aus den Analysen sich nicht genau errechnet, und daß die SiO_4 -Zahl immer etwas größer ist, als unserer einfachen Formel entspricht. Man könnte zunächst versuchen, den gefundenen Molekularverhältniszahlen durch eine weniger einfache Formel Rechnung zu tragen. Dieser Weg ist aber jetzt nicht mehr gangbar, nachdem die röntgenographische Untersuchung einigen Aufschluß hinsichtlich der Größe des Moleküls gewährt. Ein anderer Ausweg bietet sich in der Annahme ungewöhnlicher isomorpher Vertretungen. Dieser Weg ist aber vorerst noch sehr unsicher, da solchen Mutmaßungen ein ziemlich hoher Grad von Willkür anhaftet.

Andere Beispiele ähnlicher Art sind der Analcim und anscheinend die Gesamtheit der Zeolithe, wie sich früher¹⁾ bei einer statistischen Untersuchung zeigte.

¹⁾ Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont. 1922, 600.