

Es bleibt mir nun noch übrig, die wahrscheinliche Ursache der Verschiedenheit der Resultate vorstehender Untersuchungen mit jenen Salzer's aufzuklären.

Salzer fand, dass bei Einwirkung von Jod auf neutrales schweflig-saures Natrium der Grad der Verdünnung von wesentlichem Einflusse auf den Jodverbrauch ist, wovon ich mich ebenfalls zu wiederholten Malen überzeugt habe.

Meiner Meinung nach liegt der Unterschied darin, dass Salzer ein gemessenes Volumen der Sulfitlösung mit Jodlösung titirt und daher stets Sulfit in der Flüssigkeit im Ueberschusse ist, während ich ein gemessenes Volumen der Jodlösung mit Natriumsulfitlösung bis zur Entfärbung titire und daher nie einen Ueberschuss von Sulfit in der Flüssigkeit habe.

Geht man über den Punkt, bei welchem gerade Entfärbung eintritt, hinaus, so färbt sich schon nach Zusatz von einigen Tropfen Sulfitlösung die Flüssigkeit wieder gelblich. Diese Färbung rührt allerdings nicht von freiem Jod her, da weder mit Schwefelkohlenstoff noch mit Stärkekleister die Jodreaction eintritt, doch zeigt sie eintretende Zersetzungsprocesse an.

Hieran anschliessend möchte ich auch erwähnen, dass ziemlich starke Bisulfitlösungen, die beim Titiren mit Jodlösung keine übereinstimmenden Resultate lieferten, auch wenn mit Natriumbicarbonat versetzt war, solche sofort ergeben, wenn man umgekehrt vorgeht und ein gemessenes Volumen der Jodlösung mit der Bisulfitlösung titirt.

Bielitz, im Juli 1887. Labor. der K. K. Staatsgewerbeschule.

489. René Bohn und C. Graebe: Ueber Galloflavin.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Galloflavin wurde von dem Einen von uns (René Bohn) in der B. Anilin- und Sodafabrik¹⁾ entdeckt und wir haben es dann unternommen, dasselbe gemeinschaftlich zu untersuchen. Dasselbe entsteht durch Oxydation der Gallussäure durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von wenig Alkali und bei niedriger Temperatur. Eigenschaften sowie Zusammensetzung zeigen, dass es von den bisher untersuchten Oxydationsproducten der Gallussäure vollkommen ver-

¹⁾ Diese Fabrik hat auf dasselbe am 20. April 1886 ein Patent eingereicht (diese Berichte XX, Referate S. 34).

schieden ist. Die Bildung des neuen Farbstoffs erfolgt besser bei Gegenwart von Kalihydrat wie von Aetznatron, ferner ist es zweckmässiger, in alkoholischer wie in wässriger Lösung die Oxydation zu bewirken. Alkohol wirkt offenbar in der Art günstig ein, dass sich das Kaliumsalz des Galloflavins in unlöslichem Zustand ausscheidet und dadurch vor weiterer Oxydation geschützt wird. Folgende Bedingungen gaben ein gutes Resultat. 50 g Gallussäure werden in 875 ccm Alkohol (95 pCt.) und 1 L Wasser gelöst und die Flüssigkeit so stark abgekühlt, dass sie eine Temperatur von -5 bis $+5^{\circ}$ besitzt. Dann werden 135 ccm Kalilauge 30° B. (28 pCt.) zugegeben und während 5 Stunden Luft eingeleitet. Die Menge Kalihydrat beträgt in diesem Falle nur wenig mehr wie 2 Moleküle KOH auf 1 Molekül Gallussäure. Es scheidet sich das in verdünntem Alkohol schwerlösliche Kaliumsalz des Galloflavins aus. Dasselbe wird abfiltrirt, abgesaugt oder abgepresst in warmem Wasser gelöst und mit einer Säure versetzt. Wird vor dem Ansäuern das Salz mit Wasser bei Luftabschluss auf 90° erwärmt und dann mit Salzsäure gefüllt, so erhält man das Galloflavin in Form grünlichgelber Krystallblättchen.

Zur Analyse wurde die so erhaltene Verbindung bei Luftabschluss in verdünnter Natron- oder Kalilauge gelöst und mit Salzsäure gefällt. Mit einem derartigen Material wurde Analyse I. ausgeführt. Dasselbe enthielt noch Spuren von Asche. Nochmals in derselben Weise behandelt wurde die Ziffer II. erhalten. Analyse III. entspricht einem aus Anilin krystallisirten Product. Die Bestimmungen IV. und V. wurden mit einem Galloflavin ausgeführt, welches aus dem unten erwähnten Acetylderivat durch Zersetzen mit Schwefelsäure erhalten worden war und die Analyse VI. mit einem Galloflavin, zu dessen Reinigung das Kaliumsalz wiederholt umkrystallisirt wurde. Die drei letzten Proben enthielten keine Spur Asche. Das Galloflavin war stets bei $110-115^{\circ}$ bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden.

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	50.81	50.82	51.20	50.65	50.96	50.91 pCt.
H	2.34	2.47	2.67	2.24	2.36	2.27 „

Diesen Zahlen entspricht am besten die Formel $C_{13}H_6O_9$; weniger gut $C_{13}H_8O_9$ oder $C_{14}H_8O_{10}$.

	Berechnet für		
	$C_{13}H_6O_9$	$C_{13}H_8O_9$	$C_{14}H_8O_{10}$
C	50.98	50.64	50.00 pCt.
H	1.96	2.59	2.38 „

Die Frage, welche von diesen Formeln die wahrscheinlichste ist, soll weiter unter besprochen werden.

Eigenschaften des Galloflavins.

Aus der etwas erwärmten alkalischen Lösung gefällt, besteht das Galloflavin aus grünlichgelben Blättchen. Auch in Form der zum Färben benutzten Paste bildet es eine grünlichgelbe krystallinische Masse. Beim Erhitzen verkohlt dasselbe ohne zu schmelzen; es ist in Wasser sehr wenig löslich, auch in Alkohol und Aether löst es sich wenig. Ein besseres Lösungsmittel ist Eisessig und noch reichlicher löst es Anilin. In Alkalien und kohlensauren Alkalien löst es sich mit gelber Farbe. An der Luft werden diese Lösungen gelbbraun und bei längerem Stehen immer dunkler. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe; Wasser scheidet aus dieser Lösung den Farbstoff wieder unverändert aus. Fügt man etwas Salpetersäure zu der Lösung von Galloflavin in Schwefelsäure, so wird die Färbung zuerst schmutzigrün und dann roth. Es reducirt besonders in alkalischer Lösung leicht Silbernitrat und verwandelt die Orthonitrophenylpropionsäure in Indigo.

Reductionsversuche. Um Aufschluss über die Constitution des Galloflavins zu erhalten, haben wir eine grosse Anzahl Versuche gemacht, es zu reduciren. Es ist uns aber bisher nicht gelungen, ein charakteristisches Reductionsproduct zu erhalten. Beim Glühen mit Zinkstaub trat kein Sublimat oder Destillat auf. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor entstanden schmierige Körper. Diese mit Zinkstaub destillirt lieferten ein Sublimat, aber in so geringer Menge, dass eine Untersuchung unmöglich war. Ebenso resultatlos war die Anwendung von hydroschwefliger Säure, von schwefliger Säure bei höherer Temperatur, von Zinkstaub und Natronlauge.

Galloflavinkalium. Bei der Darstellung des Galloflavins scheidet sich ein grünlich gelb gefärbtes Salz in krystallinischer Form aus. Dasselbe ist unlöslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser. Beim Kochen mit Wasser tritt eine theilweise Spaltung ein und es scheidet sich freies Galloflavin aus.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{13}H_4O_9K_2$. Zur Analyse wurde das direct erhaltene Salz angewendet, welches mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen worden war, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirte. Das Salz wurde bei 100° getrocknet.

	Berechnet	Gefunden
K	20.53	20.52 pCt.

Lackbildung. Das Galloflavin bildet ähnlich dem Alizarin mit den Oxyden von Aluminium und Chrom gefärbte unlösliche Salze und es beruht auf dieser Eigenschaft die Anwendung desselben in der Färberei. Auf Baumwolle entsteht mit Thonerde eine grünlich gelbe

Färbung, welche durch Einwirkung von Zinnsalz rein gelb wird. Der gelbe Chromlack zeichnet sich durch besondere Beständigkeit gegen Seife und Licht aus und wird wesentlich angewendet.

Acetylalloflavin.

Erwärmt man Galloflavin mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so erhält man eine Acetylverbindung, welche leichter zu krystallisiren ist, wie das Galloflavin. Sie ist in Eisessig und Chloroform sehr löslich, in Benzol ist sie beim Erwärmen ziemlich reichlich, dagegen weniger in Alkohol und Aether löslich. Aus Benzol erhält man sie in Form weisser Nadeln, die bei 230° schmelzen. In kohlensauen Alkalien ist sie unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe, verwandelt sie aber dabei in Galloflavin.

Die Analysen gaben folgende Zahlen.

C	53.41	53.29 pCt.
H	3.22	3.13 „

Die Zahlen entsprechen nun fast eben so gut einem vierfach, wie einem sechsfach acetylrten Derivat von $C_{13}H_6O_9$.

Ber. für $C_3H_2O_9(CH_3CO)_4$		Ber. für $C_3H_2O_9(CH_3CO)_6$	
C	53.60	53.76	pCt.
H	2.95	3.23	„

Um zu entscheiden, ob vier oder sechs Acetyle eingetreten sind, haben wir Galloflavin während 15 Stunden mit einem Ueberschuss von Chloracetylchlorid auf $100-110^{\circ}$ erwärmt. Es wurde so eine Verbindung erhalten, die in weissen Nadeln krystallisirt, bei $210-212^{\circ}$ schmilzt, sehr wenig in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, besser in Essigäther und Eisessig löslich ist. Der Chlorgehalt zeigt, dass viermal die Gruppe $CH_2Cl.CO$ eingetreten ist.

Ber. für $C_{13}H_2O_9(CH_2ClCO)_4$		Gefunden	
C	23.2	23.03	pCt.

Es ist daher wahrscheinlich, dass auch das Acetylalloflavin vier Acetyle enthält.

Für die Formel $C_{14}H_8O_{10}$ stimmen die Analysen obiger Acetylverbindung weniger gut; für $C_{14}H_4O_{10}(CH_3CO)_4$ ergibt die Rechnung $C \approx 52.38$, $H = 3.15$.

Versuche das Acetylalloflavin durch Glühen mit Zinkstaub zu reduciren, ergaben kein flüchtiges Product. Beim Erwärmen von Acetylalloflavin mit Phenylhydrazin und Alkohol während längerer Zeit auf dem Wasserbad wurde neben regenerirtem Galloflavin kein charakteristisches Product erhalten.

Die analytische Untersuchung macht es für Galloflavin wahrscheinlich, dass es 13 Atome Kohlenstoff enthält. Immerhin wollen wir die Formel $C_{13}H_6O_9$ nur als wahrscheinlich hinstellen, so lange es nicht gelungen ist, das Galloflavin in ein einfacheres Derivat zu verwandeln oder aus einer Verbindung zu erhalten, die zweifellos dreizehn Atome Kohlenstoff enthält. Doch glauben wir darauf hinweisen zu dürfen, dass das Galloflavin sich vielleicht wie das Euxanthon von dem Diphenylenketonoxyd ¹⁾ herleitet. Hierfür würde die ähnliche Färbung der Salze sprechen. Euxanthon liefert bekanntlich beim Erhitzen mit Zinkstaub nur eine sehr geringe Ausbeute an Diphenylenmethanoxyd. Es ist daher nicht auffallend, dass das an Sauerstoff so reiche Galloflavin beim Erhitzen mit Zinkstaub kein Destillat liefert. Eine weitere Frage, die auch noch definitiv zu beantworten ist, betrifft die Zahl der Hydroxyle. Obwohl sich, wie gezeigt, bisher nur ein Tetraacetylderivat erhalten liess, so ist doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sechs Hydroxylgruppen vorliegen. Aus der Euxanthonensäure hatten Graebe und Feer durch Chloracetyl eine Diacetylexanthonensäure erhalten und erst beim Erhitzen der Euxanthonensäure mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron, auf 170—180° bildet sich nach Beobachtungen von Herrn de Blonay Tetraacetylexanthonensäure. Bei ähnlichen Versuchen mit Galloflavin trat aber Verkohlung ein.

Bei der analytischen Bearbeitung des Galloflavins sind wir auf's Beste von Hrn. Dr. Schudel unterstützt worden.

¹⁾ Im Anschluss an die Mittheilung von Feer und mir über die Euxanthongruppe (diese Berichte XIX, 2607) führe ich hier an, dass ich die Versuche von Richter über Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ortho-phenylbenzoesäures Natron wiederholt habe. Ich erhielt dabei fast quantitativ Diphenylenketon und kein Diphenylenketonoxyd. Die einzige Bildungsweise des letzteren, welche schwer mit der Ketonformel in Einklang zu bringen war, ist daher aus der Literatur zu streichen.

Graebe.