

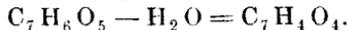
Farbe und Consistenz theerartige Substanz ab; alle Versuche aus dieser theerartigen Masse eine isothionsaure Verbindung darzustellen, sind bis jetzt fehlgeschlagen.

Ich behalte mir vor, baldigst über die aus den isothionsauren Ammoniumverbindungen herzustellenden Taurine, sowie über die dem Carbylsulfate analogen Verbindungen Aufschlüsse zu bringen.

### 197. Benno Jaffé: Ueber Rufigallussäure.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Rufigallussäure wurde zuerst von Robiquet dargestellt, der sie beim Behandeln von Gallussäure mit dem vierfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure bei 140° erhielt. Löwe,\*) der sich in neuester Zeit mit dieser Säure beschäftigt hat, wies nach, dass schon bei der Temperatur des Wasserbades die vollständige Ueberführung von Gallussäure in Rufigallussäure gelingt. Die Lösung der Gallussäure in Schwefelsäure wird beim Erwärmen zuerst hellroth, schliesslich dunkel purpurfarben und scheidet beim Eintragen in Wasser die Rufigallussäure in Form eines krystallinischen Niederschlages aus, der durch Decantiren und schliessliches Auswaschen auf dem Filter von der anhängenden Schwefelsäure befreit wird. — Man erhält so bis 70% der angewandten Gallussäure an Rufigallussäure, ein Beweis dass dieselbe durch ziemlich glatte Reaction aus der Gallussäure gebildet wird, und dafs nur wenig Nebenprodukte hierbei entstehen. Robiquet hatte sich die Rufigallussäure aus der Gallussäure durch Wasseraustritt entstehend vorgestellt, nach der Gleichung:



Löwe verwarf diese Formel, gestützt auf die bei Entstehung der Rufigallussäure beobachtete Entwicklung von schwefliger Säure und Kohlensäure, Produkte, die jedenfalls von einer weitergehenden Zersetzung eines Theils der Gallussäure herrühren. Löwe stellte für die Rufigallussäure die Formel  $C_{10}H_6O_6$  auf. — Es stimmen jedoch sowohl die von Löwe als auch die von Malin\*\*) publicirten Analysen, ebenso wie die von mir ausgeführten, bei Weitem besser auf die Robiquet'sche Formel als auf die Löwe'sche.

Die nach oben angeführter Methode dargestellte Rufigallussäure sublimirt beim Erhitzen unter theilweiser Verkohlung in gelbrothen durchsichtigen Nadeln. — Sie löst sich in Schwefelsäure mit rother Farbe, wird mit concentrirter Kalilauge übergossen, prachtvoll indigblau, in verdünnter Lauge löst sie sich mit violetter Farbe, scheidet sich jedoch aus dieser Lösung bei längerem Stehen wieder ab; mit Am-

\*) Journal f. pr. Chemie CVII, 345.

\*\*) Ann. f. Chem. und Pharm. CXXXI, 345.

moniak übergossen färbt sie sich roth. — Mit Thonerde und Eisen-salzen gebeizte Zeuge färbt die Rufigallussäure nach Art des Alizarins, jedoch in wenig lebhaften, schmutzigen Farbetönen, die dem Seifen aber vollständig, wie Alizarin-farben, widerstehen.

In allen ihren Eigenschaften schien mir die Rufigallussäure eine unverkennbare Aehnlichkeit mit dem Alizarin zu haben, und es schien mir daher gerathen, dieselbe auf ihre Beziehungen zum Alizarin hin einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. — Ich unterwarf in dieser Idee die Rufigallussäure der Destillation über Zinkstaub und erhielt hierbei einen Kohlenwasserstoff, der sich durch alle seine Eigenschaften, durch seinen Schmelzpunkt und die charakteristische Pikrinsäure-Verbindung als reines Anthracen erwies. —

Es gelingt also bei Darstellung der Rufigallussäure durch eine glatte Reaction bei der Temperatur des Wasserbades aus der Benzolreihe in die Anthracenreihe überzugehen. Die Aehnlichkeit, die die Rufigallussäure mit dem Alizarin zeigt, verbietet die Annahme, dass das Anthracen erst bei Einwirkung des Zinkstaubes entstehe. —

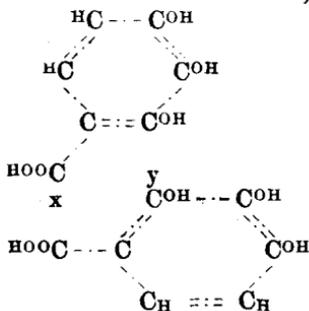
Die von Robiquet gegebene Formel der Rufigallussäure muss hiernach verdoppelt werden und es ergiebt sich also ihre Formel  $C_{14}H_8O_8$ , entstehend durch Zusammentritt von 2 Molecülen Gallussäure unter Austritt von Wasser:



Sie unterscheidet sich also vom Alizarin durch einen Mehrgehalt von 4 O.

Der Zusammenhang der Rufigallussäure mit dem Anthracen, sowie die von Malin (a. a. O.) nachgewiesene Entstehung von Oxychinon  $C_6H_4O_3$  aus der Rufigallussäure beim Schmelzen mit Kali dürfte es wahrscheinlich erscheinen lassen, dass ihre Bildung aus der Gallussäure in folgender Weise vor sich geht:

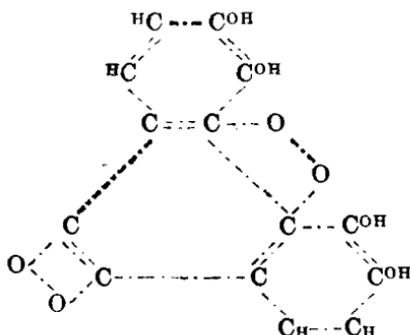
Stellen wir uns 2 Moleküle Gallussäure nach folgender Abbildung zusammentretend vor (wobei ich die Hydroxyle der Gallussäure im Benzolkern an beliebigen Stellen befindlich annehme, da über die Plätze derselben nichts Näheres bekannt ist):



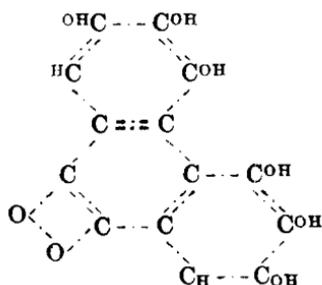
so müsste an den Punkten x und y das Zusammentreten der beiden

Moleküle zur Bildung des Anthracenkerns erfolgen, und zwar müsste bei x doppelte Bindung der dort zusammentretenden 2 C, bei y einfache Bindung eintreten. Es würden also zunächst die beiden Carboxyle  $H_2O$  abgeben, und ein zweites Atom O der Carboxylreste mit 2 H, die den beiden Benzolgruppen an der oben mit y bezeichneten Stelle entnommen werden, austreten. — Es würde so bei x doppelte Bindung der beiden von den Carboxylen restirenden C eintreten, während gleichzeitig die beiden O eine chinonartige Bindung veranlassen würden. Bei y würden die 2 C mit einfacher Bindung zusammentreten. An dieser Stelle könnten nun entweder 2 mit OH oder 2 mit H verbundene Kohlenstoffatome zusammentreten. — Es würde im ersten Falle auch bei y eine chinonartige Bindung eintreten, während im zweiten Falle eine direkte Bindung der 2 C entstehen müsste.

Nach diesen Vorstellungen würde sich die Constitution der Ruffgallussäure wie folgt gestalten. Entweder wäre sie



d. h. ein Tetraoxyanthrabichinon oder



d. h. ein Hexaoxyanthrachinon.

Aus beiden Formeln wäre die von Malin nachgewiesene Bildung von Oxychinon  $C_6H_4O_3$  erklärlich. —

Dass bei y 2 C Atome zusammentreffen, von denen das eine mit OH, das andere mit H verbunden ist, wäre unmöglich, da diese 2 C symmetrische Stellungen in den beiden Gallussäure-Molekülen einnehmen.

Ich hoffe durch die Einwirkung von Chloracetyl, Chlorbenzoyl

und Phosphorsuperchlorid die Constitution dieses Körpers weiter aufzuklären.

Bei Behandlung mit reducirenden Agentien erhält man aus der Rufigallussäure Reductionsprodukte, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin. Auf diese Weise zum Alizarin zu gelangen ist mir bisher nicht gelungen.

Diese Art der Synthese wird voraussichtlich die Ueberführung mancher anderen Benzolderivate in die Anthracengruppe ermöglichen, und nach vollständiger Aufklärung der Reaction dürfte sich vielleicht auch hier ein Weg zur synthetischen Herstellung des Alizarins ergeben. Ob in ähnlicher Weise glatte Uebergänge aus der fetten Reihe in die aromatische bewerkstelligt werden können, beabsichtige ich demnächst festzustellen. —

Auch über die Entstehung der Farbstoffe in den Pflanzen dürfte diese Reaction interessante Aufschlüsse geben. — Die Gerbsäuren, die häufig Begleiter der Farbstoffe sind, spielen vielleicht bei Bildung derselben eine wichtige Rolle. — Auch die Protocatechusäure, die als Spaltungsprodukt vieler Farbstoffe gefunden worden ist, ist vielleicht ähnlicher Reaktionen fähig, wie die Gallussäure.

### 198. L. Carius: Ueber Elementaranalyse.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg; eingegangen am 4. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die von mir vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der Elemente organischer Körper ausser C, H, N und O wird vorzüglich dadurch charakterisirt, dass die Oxydation der Substanz im zugeschmolzenen Glasrohr geschieht, durch welches Verfahren im Allgemeinen eine weit grössere Sicherheit erreicht werden muss, wie sie andere Methoden bieten können. Als Oxydationsmittel wird eine saure vergasbare Flüssigkeit, wie leicht einzusehen, die grösseren Vortheile bieten; ich wandte vorzugsweise Salpetersäure von 25 bis 60 pCt. Gehalt an, habe aber schon bei der ersten Mittheilung\*) hervorgehoben, dass dadurch manche Körper, vorzüglich die Sulfonsäuren,  $C_2H_5HSO_3$  etc., nicht oder schwer vollkommen oxydirt werden, wesshalb ich denn auch verschiedene Abänderungen der Methode für solche Fälle vorschlug\*\*). Leider aber beeinträchtigen diese Abänderungen die ursprüngliche Einfachheit der Methode, und ich habe daher diese auf anderem Wege wieder zu erreichen gesucht. Letzteres scheint mir jetzt vollständig gelungen zu sein.

\*) Liebig's Annalen 116, 1.

\*\*\*) Liebig's Annalen 136, 129. — Auch beruht der von andern Chemikern mehrfach ausgesprochene Zweifel an der Brauchbarkeit der Methode in gewissen Fällen wohl nur auf der Vernachlässigung solcher Abänderungen.