

Zur Analyse wurde sie erst mit kleinen Mengen Alkohol mehrmals ausgekocht, wodurch sie weiss wurde, dann aus absolutem Alkohol, in dem sie äusserst schwer löslich, umkrystallisirt.

Die Analysen von Substanzproben aus verschiedenen Darstellungen ergaben gut unter sich stimmende Werthe,

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	64.05	63.88	63.86	— pCt.
H	5.05	4.99	4.94	— »
N	9.68	9.49	9.64	9.72 »

aus denen sich aber eine einfache Formel nicht gut berechnen lässt.

Das Toluylenopiamin ist ein weisser, in ganz kleinen Nadeln krystallisirender Körper, schmilzt unter Zersetzung bei 242—243°, ist fast unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Benzol, Aether; ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, Aceton, Chloroform. Es ist in Säuren und in Alkalien leicht löslich.

Zur Aufklärung seiner Natur wurde das Toluylenopiamin in eine Anzahl von Derivaten übergeführt, ohne dass das erstrebte Ziel bis jetzt erreicht worden wäre, da die erhaltenen Substanzen sich ausserordentlich schwer völlig rein darstellen lassen.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin-

#### 465. G. Jellinek: Reindarstellung von Flavopurpurin.

(Eingegangen am 1. August.)

Aus verschiedenen Alizarinabriken stammendes, zum Theil als rein bezeichnetes, Flavopurpurin erwies sich als durchwegs recht unrein. Zahlreiche Reinigungsversuche lieferten stets Producte, deren Analysenzahlen von der Theorie beträchtlich abwichen und namentlich in Folge beigemischter Bioxyanthrachinone zu hohe Kohlenstoffzahlen lieferten. Vermittelst des nachfolgenden Verfahrens gelingt es, fast die Gesamtmenge des in dem Handelsproducte enthaltenen Flavopurpurins verhältnissmässig leicht in vollkommen reinem Zustande zu gewinnen.

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass aus der alkalisch-alkoholischen oder alkalisch-wässrigen Lösung des technischen Productes durch Bleiacetat zuerst nur Flavopurpurin in Form eines rothbraunen Bleisalzes fällt. Durch Einleiten von Kohlensäure wird Letzteres unter Verlust der Hälfte seines Bleigehaltes in ein etwas heller roth-

braun gefärbtes Bleisalz verwandelt, während die übrigen in dem Handelsproducte enthaltenen Oxyanthrachinone aus ihren Bleisalzen durch Kohlensäure in Form weisser oder ganz hellgelber Flocken ausgeschieden werden. Das ursprüngliche Bleisalz des Flavopurpurins ist nur in Kali und Natron, nicht in Ammoniak löslich; das durch Einleiten von Kohlensäure erzielte saurere Salz löst sich auch in Ammoniak.

Bei der Reinigung verfährt man folgendermassen:

500 g pulverisirtes technisches Product wurden in ca. 3 Litern heissem Wasser suspendirt, Kali bis eben zum Eintritte alkalischer Reaction hinzugefügt und filtrirt. Die Lösung wird mit Wasser auf ca. 15 Liter verdünnt, in einem offenen Kessel zum Sieden erhitzt und unter lebhaftem Umrühren Bleiacetat-Lösung so lange hinzugefügt, bis eine Probe des Filtrats mit Bleiacetat versetzt einen Niederschlag giebt, der nach dem Einleiten von Kohlensäure nur noch ganz hell ledergelb gefärbt ist von Spuren noch darin enthaltenen Flavopurpurinbleisalzes. Bei dem von mir untersuchten Flavopurpurin erforderten zur Erreichung dieses Punktes 500 g Substanz, 550 g krystallisirtes Bleiacetat. Das gefällte Flavopurpurinblei wird auf Spitzbeuteln abfiltrirt und 24 Stunden abtropfen gelassen. Da sich hierbei die Poren der Beutel verstopfen und dadurch das Auswaschen verhindert wird, so werden nun die Beutel an ihrem offenen Ende zugeschnürt und im Kupferkessel wiederholt mit Wasser unter Vermeidung wallenden Siedens ausgekocht, bis das Waschwasser nur mehr hellrosa gefärbt erscheint. Der Spitzbeutelinhalt wird dann etwas abgepresst, das Bleisalz unter Alkohol durch Schwefelsäure zersetzt und durch mässig verdünnten Alkohol heiss vom schwefelsauren Blei getrennt. Aus der entsprechend eingengten alkoholischen Lösung entfernt man vorsichtshalber die erste Ausscheidung, und lässt dann den Rest auskrystallisiren. Die Analysen ergaben nun nur noch einen um etwa 0.3 pCt. zu hohen Kohlenstoffgehalt. Vollständig zufriedenstellende Zahlen erhält man aber nach dem Umkrystallisiren dieser Substanz aus siedendem Wasser, worin Flavopurpurin im frisch gefällten Zustande beträchtlich löslich ist.

Das bei 145° getrocknete Product ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_8O_5$
C	65.56	65.51	65.62 pCt.
H	3.27	3.00	3.12 »

Zum Zwecke der Reinigung kleinerer Gewichtsmengen des technischen Productes (bis zu 50 g) kann man statt der wässrigen eine alkoholisch-alkalische Lösung zur Bleifällung verwenden. Die erforderlichen Filtrationen sowie das Auskochen des Bleiniederschlages mit Alkohol lassen sich dann sehr viel schneller durchführen. Das Füllen muss in entsprechend verdünnter Lösung geschehen und erfordert daher auf 50 g Ausgangsproduct immerhin 3 — 4 Liter Alkohol.

Aus der vom Flavopurpurinblei abgelaufenen, tiefrothen wässrigen Flüssigkeit scheiden sich nach einigem Stehen oder entsprechender Concentration prächtige, rubinrothe Nadeln in reichlicher Menge aus. Dieselben geben mit Säure übergossen ein Haufwerk gelber in Alkohol schwerlöslicher Nadeln. Um diese Verbindung rein zu erhalten, wird sie heiss in Alkohol gelöst und mit Bleiacetat-Lösung versetzt, solange noch ein dunkelbrauner, flockiger Niederschlag entsteht. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten ein Aggregat hellgelber, seidenglänzender Nadeln des freien Oxyanthrachinons aus, welche bei 130° getrocknet, die nachfolgenden Zahlen ergaben:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_8O_4$
C	69.95	69.83	70.00 pCt.
H	3.73	3.50	3.33 »

Die Substanz ist in kaltem Barytwasser nur schwer löslich, leichter in siedendem, aus dem sie beim Erkalten in rothen Nadeln auskrystallisirt. In Kalkwasser ist das Product selbst beim Erhitzen kaum löslich. Sowohl diese Eigenschaften als auch das sonstige Verhalten und die Analysen zeigen daher, dass diese Substanz Anthraflavinsäure ist.

Das von mir untersuchte technische Flavopurpurin enthielt ca. 70 pCt. an reinem Flavopurpurin. Der Rest besteht zum grössten Theils aus Anthraflavinsäure.

Der Nachweis so grosser Mengen Anthraflavinsäure im technischen Flavopurpurin zeigt, dass die aus der Anthrachinondisulfosäure beim Verschmelzen mit Kali zuerst entstehende Anthraflavinsäure nach dem gegenwärtigen Schmelzverfahren nur ungenügend zu Flavopurpurin oxydirt wird.

Für die Technik dürfte sich daher hieraus der Fingerzeig ergeben, entweder durch verstärkte Oxydation für bessere Vollendung der Reaction zu sorgen, oder falls dies unthunlich ist, die Anthraflavinsäure, welche für die Färberei ja absolut werthlos ist, durch geeignete Behandlung vom Flavopurpurin, bevor dasselbe in den Handel kommt, abzutrennen und sie dann von Neuem für sich auf Farbstoff zu verarbeiten.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.