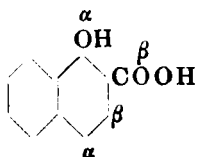


Dass bei der Einwirkung der Kohlensäure auf  $\alpha$ -Naphtol die Carboxylgruppe in den zweiten Benzolkern des Naphtalins geht, ist ziemlich unwahrscheinlich. Die Thatsache, dass eine Amidogruppe in die zweite Alfastelle desselben Kerns eingeführt werden kann, schliesst eine Besetzung dieser Stelle durch die Carboxylgruppe aus. Es bleiben hier im gleichen Kern somit nur die beiden Betastellen für letztere übrig.

Die Thatsache, dass beim Phenol die Carboxylgruppe in die Ortho- oder Para-, aber niemals in die Metastellung tritt, lässt auch hier vermuthen, dass es die benachbarte Betastelle ist, welche besetzt wird.

Der  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure würde somit die Constitutionsformel



zukommen.

Basel, Universitätslaboratorium.

## 271. R. Nietzki und Th. Steinmann: Ueber das Purpurogallin.

(Eingegangen am 25. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor etwa 20 Jahren hat Aimé Girard<sup>1)</sup> die Beobachtung gemacht, dass das Pyrogallol bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln in eine rothe Substanz übergeht, welche er mit dem Namen Purpurogallin belegte, und deren Zusammensetzung nach seinen Analysen der Formel  $C_{20}H_{16}O_9$  entspricht.

Das Purpurogallin wurde später von Wichelhaus<sup>2)</sup> näher untersucht. Dieser Chemiker hielt es für eine dem Chinhydron ähnliche Verbindung von Pyrogallol mit einem aus Letzterem entstandenen Oxychinon. Es basirte diese Anschauung hauptsächlich auf der damals allgemeinen Auffassung des Pyrogallols als Oxyhydrochinon.

Wichelhaus stellte für den Körper die Formel  $C_{18}H_{14}O_9$  auf.

<sup>1)</sup> Diese Berichte II, 562.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 848.

D durch Einwirkung von Chinon auf Pyrogallol erhielt derselbe ein dem Purpurogallin sehr ähnliches Product, welches er jedoch als von diesem verschieden betrachtet und mit dem Namen Pyrogallochinon belegte. Wichelhaus ertheilt dieser Substanz die Formel  $C_{18}H_{14}O_8$ .

Seitdem herrschte über diese Substanzen eine gewisse Unklarheit. Bald wurde Pyrogallochinon mit Purpurogallin als identisch (z. B. in Beilstein's Handbuch pag. 1709) bald als davon verschieden angesehen. Jedenfalls sprach die grosse Beständigkeit dieser Körper gegen die Auffassung derselben als chinhydronartige Verbindungen.

In letzter Zeit haben Clermont<sup>1)</sup> und Chautard die Untersuchung der Substanz wieder aufgenommen. Diese Chemiker erklären Purpurogallin und Pyrogallochinon für identisch und bestätigen die von Girard aufgestellte Formel  $C_{20}H_{16}O_9$ .

Die Bildung eines Körpers mit 20 Kohlenstoffatomen aus einem Benzolderivat ist von hohem Interesse, denn sie setzt eine Kohlenstoffabsplattung vom Benzolkern voraus, welche einigermaassen an die von dem Einen von uns beobachtete Bildung von Krokonsäure aus Benzolderivaten erinnert.

Es war daher vor Allen nöthig die Zusammensetzung des Körpers durch nochmalige Analyse zu controlliren.

Wir stellten das Purpurogallin durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Pyrogallol dar.

Die besten Ausbeuten ergab uns ein von Nölting<sup>2)</sup> entdecktes Oxydationsverfahren: Man trägt in eine mit Essigsäure angesäuerte Pyrogallollösung unter guter Kühlung so lange Natriumnitritlösung ein, als noch eine starke Stickoxydentwicklung erfolgt. Der ausfallende Körper wird unter Zusatz von Thierkohle aus Eisessig umkrystallisirt. Wir stellten ferner das Pyrogallochinon nach den Angaben von Wichelhaus aus Pyrogallol und Chinon dar, und konnten seine völlige Identität mit dem Purpurogallin sowohl betreffs der Eigenschaften als der Zusammensetzung constatiren.

Die Analysen der Substanz stimmen sowohl auf die Girard'sche Formel  $C_{20}H_{16}O_9$  als auch auf die von Wichelhaus für das Pyrogallochinon angenommene, da beide fast dieselben Werthe verlangen.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{20}H_{16}O_9$	$C_{18}H_{14}O_8$	I.	II.
C	60.00	60.33	60.04	60.80 pCt.
H	4.00	3.91	3.85	3.79 „
O	36.00	35.75	—	— „

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 1072—1075.

<sup>2)</sup> Privatmittheilung.

Analyse I rührt von Material her, welches durch Oxydation von Pyrogallol mit Nitrit erhalten wurde. Das Material für Analyse II wurde aus Chinon und Pyrogallol dargestellt. Wichelhaus fand in seinem Pyrogallochinon 60.09 pCt. Kohlenstoff und 4.32 pCt. Wasserstoff, also annähernd dieselben Zahlen.

Die Identität beider Substanzen lässt erkennen, dass das Chinon nur als Oxydationsmittel wirkt, und selbst völlig zu Hydrochinon reducirt wird. Uebrigens ist die Ausbeute nicht derart, dass man den Process quantitativ zu verfolgen im Stande wäre.

Wir haben ferner durch Erhitzen des Körpers mit Essigsäureanhydrid das schon von Clermont und Chautard dargestellte Acetylderivat erhalten und analysirt.

Die erhaltenen Zahlen stimmten gut auf die von letzteren Chemikern aufgestellte Formel, sind jedoch ebenso wenig maassgebend, da die hier in Frage kommenden Körper wenig in ihrer procentischen Zusammensetzung von einander abweichen.

Ber. für $C_{20}H_{12}O_9(C_2H_3O)_4$	Gefunden
C 59.15	58.82 pCt.
H 4.22	4.42 »

Wurde dieses Acetylderivat mit verdünnter Alkalilauge erwärmt, die abgespaltene Essigsäure nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure destillirt und titirt, so ergab der Versuch 42.02 pCt. Essigsäure, während die obige Formel 42.25 pCt. verlangt. Bei der geringen Genauigkeit dieser Bestimmungsmethode ist jedoch auch dieser Versuch kaum im Stande, über die wahre Molekulargrösse mit Sicherheit zu entscheiden.

Ebensowenig gelang es bis jetzt durch Einwirkung von Hydroxylamin Phenylhydrazin oder Anilin fassbare Derivate zu erhalten. Auch Reductionsmittel wirken nur schwierig auf den Körper ein.

Soweit müssen unsere Resultate als negative bezeichnet werden, und wenn wir dieselben hier mittheilen<sup>1)</sup>, geschieht es, weil wir schliesslich eine Beobachtung gemacht haben, welche ein ganz unerwartetes Licht auf die chemische Natur des Purpurogallins wirft.

Destillirt man den Körper mit Zinkstaub, so erhält man reichliche Mengen eines nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrenden Oels. Schon der Geruch des Products deutete auf Naphtalin hin, und durch Abpressen und Sublimation konnten reichliche Mengen dieses Kohlenwasserstoffs in reinem Zustande gewonnen werden. Das Naphtalin wurde durch den Schmelzpunkt (79°) identificirt. Da eine so leichte

<sup>1)</sup> Der Umstand, dass Hr. Steinmann an einer Fortsetzung der Arbeit verhindert ist, veranlasst uns zu der etwas frühzeitigen Publication:

R. Nietzki.

und glatte Naphtalinbildung bei der Zinkstaubdestillation eines Benzolderivats unseres Wissens bisher niemals beobachtet wurde, kommt man in Versuchung, das Purpurogallin als Derivat des Naphtalins aufzufassen und die von Girard angenommene Formel  $C_{20}H_{16}O_9$  gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit.

Der von uns gefundene Wasserstoffgehalt würde die Formel  $C_{20}H_{14}O_9$ , welche 60.55 pCt. Kohlenstoff und 3.46 pCt. Wasserstoff verlangt, kaum weniger wahrscheinlich machen, immerhin ist der Wasserstoffgehalt aber für ein einfaches Naphtalinderivat zu hoch, und liesse viel eher auf ein Derivat eines Naphtalinhydrürs schliessen.

Die Aufstellung einer Constitutionsformel für das Purpurogallin müsste wohl als verfrüht bezeichnet werden, jedenfalls ist aber ein so leichter Uebergang eines Benzolderivats in einen Körper aus der Naphtalinreihe von hohem Interesse.

Bei der Oxydation des Pyrogallols zu Purpurogallin tritt, wie auch Clermont und Chautard beobachteten, reichlich Kohlensäure auf. Es muss hier wohl, ähnlich wie bei der Krokonsäurebildung, die Abspaltung eines Kohlenstoffatoms von dem Benzolkern angenommen werden, wobei sich in diesem Falle zwei der gebildeten Reste zum Naphtalinkern vereinigen.

Basel. Universitätslaboratorium.

## 272. L. Rügheimer: Ueber einen praktischen Thermoregulator.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Nachfolgenden beschreibe ich einen Thermoregulator einer Construction, wie sie im hiesigen Laboratorium seit etwa 8 Jahren in Gebrauch ist und sich gut bewährt hat.

Der Apparat besteht aus einer dickwandigen Glasröhre *a* (Fig. 1 und 3), an welche seitlich ein Rohr *h* angesetzt ist und an welche sich unten eine engere u-förmige Röhre *b* anschliesst, die ihrerseits sich bei *c* zu einem kleinen Gefäss erweitert. Das letztere trägt eine Röhre mit einfach durchbohrtem Hahn *d* und eine dickwandige, oben knieförmig umgebogene Röhre *e*. In *a* ist mittelst eines durchbohrten Stopfens die Röhre *g* befestigt, welche unten in das schief abgeschnittene, engere Stück *f* fortsetzt und ausserdem mit einem Loch *i*