

Selen reducirt wird z. B. von schwefliger Säure oder Eisenoxydulsalzen. Während aber die anderen oxydirenden Substanzen in concentrirter Schwefelsäure unter gewöhnlichen Umständen nicht vorkommen und daher die Diphenylaminreaction nicht beeinflussen, ist dies bei seleniger Säure recht häufig der Fall, und lassen bei Gegenwart von solcher auch die Eisenvitriol- und Indigoreactionen im Stiche. Dagegen führt die Brucinreaction zum Ziel. Eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Brucin, welche mit gewöhnlicher, unreiner Schwefelsäure eine sehr starke Reaction auf Stickstoffsäuren gab, zeigte sich ganz ohne Wirkung bei reiner, mit ziemlich viel seleniger Säure versetzter Schwefelsäure, während bei Zusatz von Diphenylaminlösung sofort eine prachtvolle blaue Färbung entstand.

Man wird also in Zukunft, ehe man die Diphenylaminreaction auf Stickstoffsäuren bei Schwefelsäure anwendet, sich erst durch die oben beschriebene Eisenoxydulsalz-Reaction von der Abwesenheit von Selen überzeugen müssen; oder aber man verzichtet überhaupt auf die Anwendung von Diphenylamin und wendet gleich das ebenso zugängliche Brucin an. In Fabriken, welche stets mit absolut selenfreiem Material arbeiten, ist dies natürlich nicht nöthig; hier wird man nach wie vor das Diphenylamin an Stelle des wegen seiner grossen Giftigkeit von Manchem gescheuten Brucins anwenden können.

Zürich, im Juni 1887.

432. A. Hantzsch und K. Schniter: Zur Kenntniss der Einwirkungsproducte von Chlor und Brom auf Pyrogallol.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Versuchen des Einen von uns entsteht durch Einwirkung von Chlor auf gewöhnliches Phenol in alkalischer Lösung eine den Fettkörpern zugehörige Säure mit sechs Kohlenstoffatomen. Auch einige Derivate des Phenols gehen auf ähnliche Weise in Spaltungsproducte der aliphatischen Reihe über.

Von dem Gesichtspunkte aus, auch mehrwerthige Phenole in derselben Richtung zu untersuchen, richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf das Pyrogallol¹⁾, dessen Verhalten gegenüber Chlor und Brom

¹⁾ Die ersteren Versuche sind zur Zeit noch nicht veröffentlicht, die letzteren werden schon jetzt publicirt aus Anlass der im letzten Heft dieser Berichte, pag. 1779, enthaltenen Notiz von Prof. Zincke, nach welcher in seinem Laboratorium ebenfalls eine ähnliche Untersuchung in Angriff genommen worden sei.

allerdings schon mehrfach studirt worden ist. Die erste hierauf bezügliche Angabe rührt von Rösing¹⁾ her, nach welchem trockenes Pyrogallol bei der Behandlung mit Chlor unter Entwicklung von Salzsäure schwarz werde und 27 pCt. Chlor aufnehme, indess hierbei sehr unerquickliche und daher nicht weiter untersuchte Producte liefere.

Mehrere Jahre später nahmen Stenhouse und Groves²⁾ das Studium der Reaction von Neuem auf. Während sie in wässriger Lösung aus Pyrogallol durch Chlor nur schwer zu fassende amorphe Körper und Oele erhielten, gelang es ihnen, beim Chloriren in Eisessig zwei scharf charakterisirte Körper zu isoliren, die sie in Ermangelung rationeller Namen als Leukogallol und Mairogallol bezeichneten, und für welche sie die Formeln $C_{18}H_{10}Cl_{12}O_{14}$ oder $C_{18}H_6Cl_{12}O_{12} + 2H_2O$, resp. $C_{18}H_7Cl_{11}O_{10}$ aufstellten. Weitere Versuche, z. B. Chloriren in Lösung von Alkali, Salzsäure, Tetrachlorkohlenstoff, blieben erfolglos.

Ebenso nur theilweise von Erfolg waren ihre Bromirungsversuche. Auf trockenes Tribrompyrogallol wirkt Brom nicht weiter ein, hingegen entstand ein sehr schön krystallisirter Körper durch Bromirung von Pyrogallol in Gegenwart von Wasser, das Xanthogallol von der Formel $C_{18}H_4Br_{14}O_6$, indess von ebenfalls nicht zu ermittelnder Constitution. Stenhouse und Groves nahmen an, dass zwischen den Chlorirungs- und Bromirungsproducten ein organischer Zusammenhang bestehe, und wiesen auf die Möglichkeit hin, dass die drei Körper Derivate eines Kohlenwasserstoffes der Anthracenreihe C_nH_{2n-18} seien.

Das weitere Studium dieser Körper wurde vor Allem in der Hoffnung unternommen, dass die in Rede stehenden Verbindungen, wenigstens theilweise, und namentlich das Leukogallol, von einfacherer Zusammensetzung sein könnten, und dass vielleicht bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft ihre Constitution eher zu bestimmen sein würde.

Einwirkung von Chlor auf Pyrogallol in wässriger Lösung.

Wird Chlor bei gewöhnlicher Temperatur in eine wässrige, circa 5 bis 10 procentige Pyrogallollösung eingeleitet, so färbt sich diese zuerst gelb, dann braun, bis fast schwarz, bei fortgesetztem Einleiten aber wieder heller und zuletzt hellgelb. Nach dem Vertreiben des mechanisch gelösten Chlors durch Einblasen von Luft erhält man nach dem Ausschütteln mit Aether als Rückstand ein braunes, chlorhaltiges, wasserlösliches Oel von saurer Reaction. Die Lösung desselben wird durch Schwefelsäure nicht verändert, durch Alkali und

¹⁾ Compt. rend. 44, 1149.

²⁾ Ann. Chem. 179, 235, und 177, 190.

Ammoniak, nicht dagegen durch Natriumnitrit gebräunt, ein Beweis, dass sie kein unverändertes Pyrogallol mehr enthält. Das Oel selbst lässt sich nicht destilliren, giebt aber bemerkenswerther Weise mit Zink und Schwefelsäure wieder Pyrogallol, nachgewiesen durch die Reaction mit Natriumnitrit, und den Schmp. von 115° . Das Chlorirungsproduct steht demnach zum Ausgangsmaterial in nächster Beziehung, und wurde deshalb nicht weiter untersucht.

Ganz ähnliche Producte resultiren beim Chloriren des Pyrogallols in alkalischer Lösung, im Gegensatz zu dem Phenol, welches nach den einleitenden Bemerkungen hierbei total verändert wird.

Nach der Erfolglosigkeit dieser Versuche wandte ich mich zum Studium der Körper von Stenhouse und Groves, und zwar zunächst zum Leukogallol, dessen Eigenschaften und Formel $C_{18}H_6Cl_{12}O_{12} + 2H_2O$ die Möglichkeit einer einfacheren Zusammensetzung besonders nahe zu legen schienen.

Das Leukogallol selbst wurde dargestellt im Allgemeinen nach der Vorschrift von Stenhouse und Groves, freilich mit einigen die Ausbeute erhöhenden kleinen Modificationen; das Gemisch von 10 g Pyrogallol und 20 g Eisessig ist nach dem Sättigen mit Chlor in der Kälte nicht mit 5 ccm, sondern mit circa 10 ccm Salzsäure zu versetzen, ehe wieder Chlor bis zur Sättigung durchgeleitet wird. Auch kann die ätherische Lösung minder umständlich ganz gut durch ein gewöhnliches Faltenfilter filtrirt werden.

Von dem so erhaltenen, wiederholt aus Aether und Benzol umkrystallisirten, ganz reinen Producte glaubten wir zuerst noch eine Chlorbestimmung ausführen zu sollen, da eine solche am ehesten erkennen lässt, ob dem Leukogallol wirklich die Stenhouse'sche Formel $C_{18}H_6Cl_{12}O_{12} + 2H_2O$ oder vielleicht eine einfachere mit C_6 , vor Allem $C_6H_6Cl_4O_5$ oder $C_6H_4Cl_4O_5$ zukommt. Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet nach Stenhouse
Cl. 48.5	48.6 pCt.

befindet sich also in genauer Uebereinstimmung mit der ersten Formel, während die beiden letzteren 47.3 resp. 47.7 pCt. verlangt hätten.

Das Leukogallol ist also demnach allerdings doch kein einfaches Benzolderivat. Indessen erhält man ein solches leicht durch

Einwirkung von Zinkstaub und Schwefelsäure auf Leukogallol.

Löst man Leukogallol im 50- bis 100fachen seines Gewichtes Wasser, und trägt unter Vermeidung jeder Erwärmung Zinkstaub in kleinen Portionen ein, erhitzt dann zur besseren Trennung vom unveränderten Zinkstaub einige Zeit auf dem Wasserbad mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt ab, äthert aus und lässt den Aether verdunsten, so erhält man Krystalle, welche aus wenig heissem Wasser bis zum

constanten Schmelzpunkt 75° umkrystallisirt der einfachsten Formel $C_2H_3ClO_2$ entsprechen.

	Berechnet	Gefunden
C	25.39	25.49 pCt.
H	3.17	3.32 »
Cl	37.57	37.16 »

Der Körper enthält Krystallwasser, welches bei 110° entweicht,

	Ber. für $C_2HClO + H_2O$	Gefunden
H_2O	19.04	19.03 pCt.

ist indess nicht nach dieser einfachsten Formel zusammengesetzt, sondern repräsentirt, wie schon aus der Aehnlichkeit mit dem bereits bekannten Tribrompyrogallol hervorgeht, das bisher noch nicht dargestellte

Trichlorpyrogallol, $C_6H_3Cl_3O_3 + 3H_2O$.

Es krystallisirt aus Wasser in langen weissen Nadeln und schmilzt dann schon bei 75° , vorsichtig entwässert bräunt es sich ein wenig und schmilzt alsdann erst gegen 185° unter Zersetzung. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und auch in Ammoniak mit hellgelber Farbe. Die reducirenden Eigenschaften des Pyrogallols sind noch vorhanden, so erhält man z. B. mit ammoniakalischer Silberlösung einen Spiegel. Mit den meisten Metallsalzen giebt die wässrige Lösung amorphe Niederschläge: Kupfer- und Nickelsulfat geben blaugrüne, Zinnchlorür weissgelbe, Bleiacetat dunkelgelbe, Silbernitrat braungraue Fällungen. Eisenvitriol erzeugt eine schwarzbraune, Kalk- und Barytwasser eine sehr charakteristische, haltbare, blaue Färbung.

Von den Salzen des Trichlorpyrogallols wurde die Baryum- und die Kupferverbindung näher untersucht.

Das Baryumsalz, $(C_6Cl_3O_3)_2Ba_3 + 6H_2O$, dargestellt durch Auflösen des Trichlorpyrogallols in Barythydrat und Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, scheidet sich aus dem eingedampften Filtrat allmählich in undeutlichen gelben Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren zwar weiss erhalten werden, sich aber bald wieder gelb färben.

	Berechnet für $(C_6Cl_3O_3)_2Ba_3 + 6H_2O$	Gefunden
H_2O	11.1	11.6 pCt.
Ba	43.2	42.3 »

Das Kupfersalz, $(C_6Cl_3O_3)_2Cu_3 + 6H_2O$, bildet sich beim Fällen mit Kupfersulfatlösung als amorphes grünes Pulver und wird beim Trocknen gelblich-grün.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	14.4	14.0 pCt.
Cu	25.3	24.9 »

Triacetyltrichlorpyrogallol, $C_6Cl_3O_3(C_2H_3O)_3$, entsteht durch Kochen des Trichlorpyrogallols mit Essigsäureanhydrid und Umkristallisiren aus wässrig-essigsaurer Lösung in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 122° .

	Ber. für $C_{12}H_9Cl_3O_6$	Gefunden
C	40.50	40.09 pCt.
H	2.53	2.72 »
Cl	29.98	29.72 »

Die Verbindung ist in Wasser vollständig unlöslich, leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure ist sie sehr beständig.

Trichlorpyrogallol ist übrigens auch diejenige Substanz, welche schon Stenhouse und Groves durch anhaltendes Erwärmen des Leukogallols auf 100° erhielten, ohne indess seine Natur zu erkennen. Wir identificirten das unter diesen Bedingungen allerdings nur in minimalen Mengen entstehende Product mit dem oben beschriebenen.

Durch die leichte Reducirbarkeit des Leukogallols, $C_{18}H_6Cl_{12}O_{12} + 2H_2O$, zu Trichlorpyrogallol ist bewiesen, dass in dem ersteren jedenfalls kein Derivat eines Kohlenwasserstoffs, $C_{18}H_{18}$, sondern ein durch Sauerstoffbindung triplirtes Benzolmolekül vorliegt.

Andere Versuche zur Klärung der Constitution des Leukogallols hatten wenig positiven Erfolg, bewiesen aber wenigstens die Anwesenheit eines wohl nach der Art der Chinone gebundenen Carbonyls. Wird nämlich Leukogallol mit salzsaurem Hydroxylamin in weingeistiger Lösung einige Zeit stehen gelassen, so bildet sich ein stickstoffhaltiger Körper, welcher die Liebermann'sche Reaction giebt. Ebenso reagirt das Leukogallol mit essigsäurem Phenylhydrazin. Wegen der grossen Unbeständigkeit beider Producte wurde auf ihre Reindarstellung verzichtet. Uebrigens ist auch das Leukogallol selbst so unbeständig, dass es auch im reinsten Zustande in wässriger Lösung schon bei 30° massenhaft Salzsäure abscheidet, ebenso aus seiner Lösung in Benzol und Aether bei längerem Stehen.

Aus Anlass der kürzlich publicirten Notiz von Nietzki¹⁾, welcher aus einem Oxydationsproduct des Pyrogallols, dem sogenannten Purpurogallin durch Destillation mit Zinkstaub Naphtalin erhalten hat, wurde das Leukogallol ebenfalls derselben Behandlung unterworfen; es entstand indess keine Spur von Naphtalin, sondern unter heftiger Reaction eine geringe Menge eines nicht näher untersuchten Oeles.

Der zweite von Stenhouse und Groves aus dem Pyrogallol durch Chloriren unter nur wenig veränderten Bedingungen erhaltene Körper, das Mairogallol, $C_{18}H_7Cl_{11}O_{10}$, unterscheidet sich vom Leukogallol unter anderem durch seine Unlöslichkeit in Wasser und

¹⁾ Diese Berichte XX, 1277.

grössere Beständigkeit. Trotzdem ist es jedenfalls ein naher Verwandter des letzteren, es giebt nämlich unter den gleichen Bedingungen wie das Leukogallol bei der Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure ebenfalls Trichlorpyrogallol, wie durch den Schmelzpunkt von 75° und die Reaction mit Barytwasser nachgewiesen wurde und reagirt auch mit Phenylhydrazin.

Der dritte hierher gehörige Körper, das Xanthogallol, $C_{18}H_4Br_{14}O_6$ (nach Stenhouse), entsteht durch eine etwas anders geleitete Bromirung des Pyrogallols und unterscheidet sich schon in der Formel von den beiden ersteren Körpern durch höheren Halogen- und niederen Sauerstoffgehalt. Dementsprechend konnte die Substanz weder mit Zinkstaub und Schwefelsäure, noch mit Natriamamalgam zu Tribrompyrogallol reducirt werden.

Auch sonst verhält sich das Xanthogallol, wie schon Stenhouse und Groves gefunden haben, abweichend. Es liefert durch verdünnte Sodalösung unter Austausch dreier Bromatome durch drei Hydroxylgruppen eine Verbindung, $C_{18}H_7Br_{11}O_9$, die ich Xanthogallolsäure nennen will. Stenhouse und Groves erwähnen zwar deren saure Reaction bereits, meinen aber aus den Analysen der durch Alkali entstehenden Salze schliessen zu müssen, dass dieselben in keinem engeren Zusammenhang mehr zur Muttersubstanz stände. Wir konnten denselben indess durch die Analyse des Baryumsalzes, dargestellt aus der Natriumverbindung mit Chlorbaryum nachweisen; das Baryumsalz ist wirklich der Formel $(C_{18}H_4Br_{11}O_9)_2Ba_3$ entsprechend zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden
Ba	14.2	13.7 pCt.

Die Xanthogallolsäure erinnert nun zwar ihrer Formel nach an das Mairogallol, besitzt aber doch wesentlich andere Eigenschaften; sie lässt sich ebensowenig wie das Xanthogallol zu Tribrompyrogallol reduciren, wohl aber acetyliren und enthält also auch hiernach unzweifelhaft 3 Phenolhydroxyle. Die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entstanden und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigte

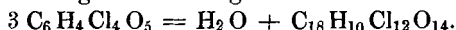
Acetylxanthogallolsäure, $C_{18}H_4Br_{11}O_6(O C_2H_3O)_3$, bildet perlmutterglänzende Blättchen und ist, abgesehen vom Wasser, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Analyse ergab die zum Triacetylderivat der Xanthogallolsäure passende Formel.

	Ber. für $C_{18}H_4Br_{11}O_9(O C_2H_3O)_3$	Gefunden
C	20.98	21.22 pCt.
H	0.95	1.00 »
Br	64.09	64.03 »

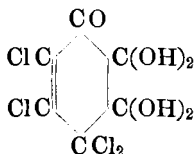
Sowohl Xanthogallol als auch die Xanthogallolsäure gaben die Reaction auf Ketonsauerstoff mit essigsaurem Phenylhydrazin in sehr ausgeprägter Weise.

Versuche, durch directe Chlorirung die Bromderivate in Chlor-
derivate und umgekehrt die Chlorderivate in Bromderivate durch
Bromkalium überzuführen, blieben erfolglos.

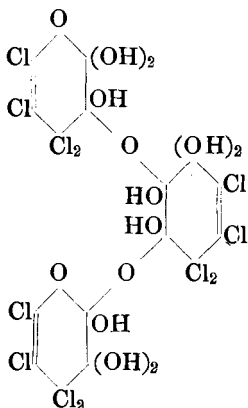
Vorliegende Arbeit war bis zum gegenwärtigen Stande gelangt,
als uns durch die oben berichtete Notiz des Hrn. Zincke bekannt wurde,
dass in seinem Laboratorium die Untersuchung derselben Körper eben-
falls im Gange sei. Wenn wir in Folge dessen auch auf die Weiter-
führung verzichten, so sollten doch die bisherigen, obschon unvollständigen
Resultate mitgetheilt werden; es ergibt sich aus ihnen wenigstens
folgendes: die beiden Chlorderivate Mairo- und Leukogallol leiten sich
wegen ihrer Reducirbarkeit zu Trichlorpyrogallol von einer und der-
selben Grundsubstanz ab; dagegen hat sich die anfangs verlockende
Aussicht, dass hier nicht Körper mit 18 sondern nur mit 6 Kohlen-
stoffatomen vorliegen würden, nicht bestätigt. Diese Substanzen sind
aber nicht Abkömmlinge eines Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{18}$, sondern
enthalten vielmehr 3 durch Sauerstoff verbundene Benzolringe, so
dass z. B. das Leukogallol aus dem hypothetischen Körper $C_6H_4Cl_4O_5$
durch Anhydridbildung entstanden gedacht werden kann:



Auch über die Natur dieser Muttersubstanz sind einige Aufschlüsse
erhalten worden. Da Leukogallol sowohl, als auch Mairo- und
Xanthogallol Carbonylgruppen, nicht aber Phenolhydroxyle enthalten,
so wird man dem einfachsten Körper mit 6 Kohlenstoffatomen wohl
folgende Constitution zuschreiben müssen:

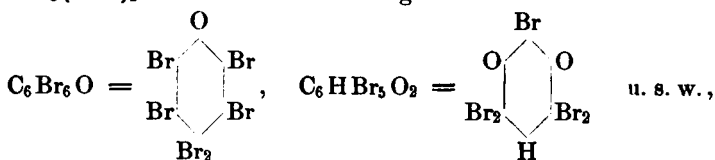


Das Leukogallol wäre dann im Sinne folgender Formel zu-
zusammengesetzt:



Mairogallol, Xanthogallol und Xanthogallolsäure sind jedenfalls in ähnlicher Weise constituirt; indessen hat man bei ihnen noch die Auswahl zwischen mehreren Formeln zu treffen.

In allen diesen Körpern sind also die doppelten Bindungen des Benzols theilweise gelöst, insbesondere enthalten sie wohl sämmtlich die Gruppe $O \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} Cl_2(Br_2)$, sind also Chinonderivate, in denen ein Chinonsauerstoff durch zwei Halogenatome ersetzt ist, Körper, für welche wir die Namen »Chinonchloride« resp. »Chinonbromide« vorschlagen. Zu dieser gehören übrigens wohl auch einige längst bekannte Substanzen, welche in der Regel als Bromoxylderivate aufgefasst wurden, wie z. B. das sogenannte Hexabromphenol, C_6Br_6O , das sogenannte Pentabromresorcin, $C_6HBr_5O_2$, ähnliche Derivate des Orcins etc., welche statt ihrer bisherigen Formel C_6Br_5OBr , $C_6HBr_3(OBr)_2$ etc. wohl vielmehr folgende Constitution besitzen:



also den sogenannten Nitrosophenolen als Chinoximen verwandt sind.

Bei der Entstehung von Xanthogallol aus Pyrogallol sind jedenfalls Hydroxylgruppen durch Brom ersetzt worden, so auffallend dies auch bei Anwesenheit von Wasser erscheinen muss. Ganz ähnlich hatte Stenhouse auch durch Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure ein sehr bromreiches, sauerstoffarmes Product erhalten, welchem er die Formel $C_6HBr_{11}O$ zuertheilte. Wegen dieser Analogie in der Einwirkung des Broms wiederholten wir denselben Versuch, erhielten auch das besagte Product, konnten dasselbe aber durch Aussehen, Schmelzpunkt von 112° und Zersetzbarkeit mit dem bereits mehrfach bei vollständigen Bromirungen aus vielen fetten und einigen aromatischen Verbindungen erhaltenen Perbromaceton identificiren, wie denn auch die von Stenhouse ausgeführte Analyse mit Rücksicht auf den hohen Bromgehalt fast ebenso gut auf die Formel C_3Br_6O stimmt.

	Berechnet		Gefunden
	für C_3Br_6O	für $C_6HBr_{11}O$	von Stenhouse
C	6.76	7.43	7.42 pCt
Br	90.22	90.82	90.86 »
O	3.01	1.65	— »
H	—	0.10	0.13 »

Zürich, im Juni 1887.