

**414. M. Nierenstein und C. W. Spiers:
Über Purpurogallin. I.**

(Eingegangen am 1. Oktober 1913.)

Das Purpurogallin gehört zu den oft untersuchten, doch verhältnismäßig wenig erforschten Oxydationsprodukten des Pyrogallols¹⁾. Folgende Bruttoformeln kommen dafür in Betracht: $C_{20}H_8O_9$ resp. $C_{40}H_{16}O_{18}$ (Girard, Clermont und Chautard, Nietzki und Steinmann), $C_{18}H_{14}O_9$ (Wichelhaus) und $C_{11}H_8O_5$ (Perkin, Herzig). Da es sich bei diesen Untersuchungen oft um nach verschiedenen Methoden gewonnene Präparate handelt, so haben wir das Purpurogallin nach allen diesen Angaben dargestellt und verglichen. Die so erhaltenen Purpurogallin-Präparate haben sich alle als identisch erwiesen. Auch das Pyrogallol-chinon (I) von Michelhaus²⁾, das er als $C_{13}H_{14}O_8$ auffaßt und seinem Purpurogallin (II) zur Seite stellt, ist mit dem Purpurogallin identisch, so daß es zu streichen ist.



Was nun die Konstitution des Purpurogallins anbetrifft, so kommt hauptsächlich obige Formel von Michelhaus in Betracht; sie hat sich mehr oder weniger in der Literatur erhalten³⁾. Ferner hat sich auch Herzig⁴⁾ bezüglich der Konstitution geäußert, worauf wir noch zurückkommen werden.

Für die Chemie des Purpurogallins von besonderer Bedeutung ist die Beobachtung von Nietzki und Steinmann⁵⁾, daß das Purpurogallin bei der Zinkstaub-Destillation Naphthalin liefert. Dieses ist auch von Perkin und Steven⁶⁾ bestätigt worden; auch wir können dem beipflichten.

¹⁾ Vergl. Girard, C. r. **69**, 865 [1869]; Michelhaus, B. **5**, 848 [1872]; Struve, A. **163**, 682 [1872]; Clermont und Chautard, C. r. **94**, 1189, 1254, 1362 [1882]; Nietzki und Steinmann, B. **20**, 1227 [1887]; Hooker, B. **20**, 1277 [1887]; A. G. Perkin und Steven, Soc. **83**, 197 [1903]; A. G. Perkin und F. M. Perkin, Soc. **85**, 243 [1904]; A. G. Perkin und Steven, Soc. **87**, 192 [1905]; Herzig, M. **31**, 799 [1910]; A. G. Perkin, Soc. **101**, 803 [1912].

²⁾ B. **5**, 848 [1872].

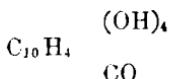
³⁾ Vergl. z. B. Berthelot, C. r. **126**, 1066, 1459 [1898]; Harries, B. **35**, 2954 [1902]; Chodat und Bach, B. **36**, 607 [1903]; A. Jutschenko, Bio. Z. **25**, 49 [1911].

⁴⁾ M. **31**, 799 [1910]. ⁵⁾ B. **20**, 1227 [1887].

⁶⁾ Soc. **87**, 192 [1905].

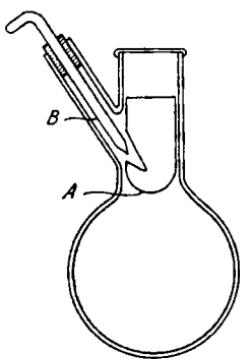
Vom Purpurogallin liegen verschiedene Derivate vor, von denen wir hier das Tetraacetyl-, das Tri- und das Tetramethylo-purpurogallin erwähnen. Soweit die bisherigen Untersuchungen gehen, ist es nicht entschieden, ob das Purpurogallin drei oder vier freie Hydroxylgruppen enthält. Herzig¹⁾ ist daher der Meinung, daß wir es beim Purpurogallin mit einem Lactonderivat der Naphthalinreihe zu tun haben, und daß der Eintritt des vierten Methyls (das sich schwer mit Dimethylsulfat und Jodmethyl einführen läßt) erst nach Öffnung des Lactonringes erfolgt.

Unsere Untersuchung hat unter Feststellung der Identität der nach verschiedenen Methoden gewonnenen Purpurogallin-Präparate ergeben, daß dem Purpurogallin die ihm von Perkin und Mitarbeitern zugeschriebene Bruttoformel $C_{11}H_8O_5$ zukommt, und daß es vier freie, nach der Methode von Zerewitinoff²⁾ nachweisbare Hydroxyle und ein gegen Phenylhydrazin reaktives Carbonyl enthält. Die Bruttoformel des Purpurogallins läßt sich demgemäß in



auflösen, wobei ihm der Naphthalin-Kern zugrunde liegt. Es ist ferner nicht ausgeschlossen, daß das eine, gegen Dimethylsulfat und Jodmethyl nicht leicht reaktive Hydroxyl sich in *ortho*-Stellung zum Carbonyl befindet, was die Methylierung dieses Hydroxyls erschwert³⁾.

Zur Darstellung größerer Mengen von Purpurogallin eignet sich die durch Perkin und Steven⁴⁾ modifizierte Methode von Nietzki und Steinmann⁵⁾. Sie beruht auf der Oxydation des Pyrogallols in wäßriger



¹⁾ l. c.

²⁾ B. 40, 2023 [1907]; 41, 2233 [1908]. Bei unseren Versuchen haben wir uns statt des ziemlich umständlichen »Zersetzungsgefäßes« von Zerewitinoff folgenden Apparates bedient. Seine Einrichtung ist leicht aus der beigefügten Zeichnung zu entnehmen. Die Grignardsche Lösung befindet sich im Gefäß A, das durch Einschieben des Glasstabs B gegen seine Wandung zertrümmert wird. Die Manipulation wird hierdurch um vieles vereinfacht, und wir haben diese Apparatur mit sehr gutem Erfolge im hiesigen Laboratorium benutzt.

³⁾ Vergl. hierzu besonders Dreher und Kostanecki, B. 26, 71 [1893]; Herzig, B. 27, 2119 [1894]; Graebe, A. 340, 207, 209 [1905]; Graebe und Martz, A. 340, 214 [1905].

⁴⁾ l. c. ⁵⁾ l. c.

Lösung mittels Natriumnitrit und Essigsäure. Man erhält so das Purpurogallin in einer Ausbeute, die zwischen 10—16 % schwankt. Wir haben uns vergebens in einer Reihe von Versuchen bemüht, die Ausbente zu verbessern. Wir verwenden das Pyrogallol in 20-proz. Konzentration, also in stärkerer als sie Perkin und Steven angeben, und zwar mit demselben Erfolg. Man kann so größere Mengen verarbeiten, ohne daß sich dabei zu viel Flüssigkeitsmengen ansammeln.

Das Purpurogallin krystallisiert aus Eisessig in schönen, tiefroten Nadeln, die im Schwefelsäure-Bade bei 274—275° unter Zersetzung schmelzen, welchen Schmelzpunkt auch Perkin und Steven gefunden haben. In den älteren Untersuchungen¹⁾ heißt es dagegen, daß das Purpurogallin unzersetzt bei 300° sublimiert. Wir erwähnen daher, daß nach unseren Versuchen das Purpurogallin im Paraffin-Bade, ohne zu schmelzen, sublimiert, und es scheint daher höchstwahrscheinlich, daß dem Schmelzen des Purpurogallins im Schwefelsäure-Bade Sulfurierung vorausgeht. Daß dieses wahrscheinlich der Fall sein muß, beweist auch die Beobachtung, daß bei Anwendung eines 10—15 cm langen Capillarröhrchens, wobei Sulfurierung ausgeschlossen, das Schmelzen des Purpurogallins auch im Schwefelsäure-Bade ausbleibt. Dieses ist umso mehr auffallender, als wir wenigstens 50—60 Schmelzpunkte in Capillarröhren von gewöhnlicher Länge beobachtet haben und den Schmelzpunkt im Schwefelsäure-Bade jedesmal konstant bei 272—275° gefunden haben.

0.1564 g Sbst.: 0.3430 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1346 g Sbst.: 0.2980 g CO₂, 0.0470 g H₂O. — 0.0878 g Sbst.: 29.2 ccm CH₄ bei 17° und (747—16) = 731 mm (Zerewitinoff). — 0.0661 g Sbst.: 29.4 ccm CH₄ bei 15° und (769—11) = 758 mm. — Gewicht des Lösungsmittels: 15.67 g Pyridin (K = 2303).

Angewandte Substanz: 0.2451 g, 0.3402 g, 0.4694 g, 0.6169 g, 0.7094 g. Siedepunkts-Erhöhung: 0.162°, 0.227°, 0.322°, 0.417°, 0.472°.



Ber. C 60.00, H 3.63, OH 30.91.

Gef. » 59.80, 60.39, » 3.74, 3.88, » 30.70, 31.68 = 3.97, 4.10 OH.

Mol.-Gew. Ber. 220. Gef. 222, 220, 214, 217, 221.

Wir haben ferner das Purpurogallin nach folgenden Methoden dargestellt und die so erhaltenen Präparate verglichen. In den Fällen, in denen wir die Methoden ausgearbeitet haben (sie sind in den älteren Arbeiten oft nur skizzenhaft angedeutet), führen wir unsere Versuchsbedingungen an, des weiteren verweisen wir auf die betreffenden Originalarbeiten. Für die Mischschmelzpunkte haben wir das Präparat von Nietzki und Steinmann verwandt.

¹⁾ Vergl. besonders Girard, C. r. 69, 865; Nietzki und Steinmann, I. e.; Hooker, B. 20, 1277 [1887].

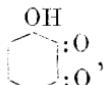
Präparat I. (Erste Methode von Girard¹⁾). Zu einer Lösung von 20 g Pyrogallol werden 100 ccm einer 2-proz. Silbernitratlösung in kleinen Portionen unter Schütteln hinzugefügt; das Reaktionsgemisch wird dann ca. 12 Stunden sich selber überlassen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Alkohol heiß ausgezogen. Der nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende Niederschlag wird aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 274°. Mischschmp. 273—274°.

Präparat II. (Zweite Methode von Girard²⁾). Die Darstellung beruht auf der Oxydation des Pyrogallols mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung. Schmp. 275°. Mischschmp. 273—274°.

Präparat III. (Erste Methode von Wichelhaus³⁾). Die Methode beruht auf der Oxydation des Pyrogallols mittels Chromsäure. Schmp. 272—274°. Mischschmp. 274—275°.

Präparat IV. (Zweite Methode von Wichelhaus⁴⁾). Das Pyrogallol wird in wäßriger Lösung mittels Benzochinon oxydiert, hierbei soll das sog. Pyrogallol-chinon entstehen. Nach Wichelhaus wird hierbei das Benzochinon teilweise zu Hydrochinon reduziert; wir haben dieses bestätigt. Für die Isolierung des Hydrochinons verfährt man am besten so, daß man das Filtrat des Pyrogallols eindampft und den Rückstand mit Benzol extrahiert. Nach dem Verdampfen des Benzols wird mit Acetylentetrachlorid ausgezogen, wobei sich beim Eincingen das Hydrochinon ausscheidet. Wichelhaus gibt in seiner Mitteilung nicht an, wie er sein Hydrochinon isoliert hat.

Wichelhaus nimmt ferner an, daß intermedial aus dem Pyrogallol das Hydroxy-*o*-benzochinon,



entsteht, aus dem sich dann das Purpurogallin bildet. Ein solches Oxydationsprodukt scheinen Perkin und Steven⁵⁾ bei der Oxydation des Pyrogallols mittels Amylnitrit erhalten zu haben. Dieses geht glatt beim Kochen mit Wasser in Purpurogallin über. Ferner erwähnt auch Perkin⁶⁾, daß er allem Anschein nach das Hydroxy-*o*-benzochinon bei der Oxydation des Pyrogallols mittels Chinon in alkoholischer Lösung gewonnen hat. Willstätter und F. Müller⁷⁾ sprechen sich aber gegen diese Formel aus und sind der Meinung, daß dem Oxydationsprodukt von Perkin und Steven keine *o*-chinoide Konstitution zukommt. Wir sind zurzeit mit der Beschaffung größerer Mengen des Produktes beschäftigt (man erhält nämlich bei der Amylnitrit-Oxydation aus 20 g Pyrogallol nur 0.2 g des Oxy-

¹⁾ C. r. 69, 865 [1869].

²⁾ l. c.

³⁾ B. 5, 848 [1872].

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Soc. 83, 197 [1903].

⁶⁾ Soc. 104, 661 [1913].

⁷⁾ B. 44, 2180 [1911].

dationsproduktes) und hoffen, in einer späteren Mitteilung hierauf zurückzukommen.

Das nach der Chinon-Methode gewonnene Präparat schmilzt bei 272—273°. Mischschmelzpunkt mit dem Präparat von Nietzki und Steinmann: 274—275°, mit dem nach der ersten Methode von Wichelhaus gewonnenen Präparat: 273—275°.

Präparat V (Methode von Struve¹⁾). Durch eine Lösung von 40 g Pyrogallol und 200 g Gummi arabicum in 2 l Wasser wird während 3 Tage lebhaft Luft durchgeblasen. Nach dem Absetzen des Niederschlages hebt man den größten Teil der Flüssigkeitsmenge ab und filtriert durch ein Bariumfilter. Schmp. 272—273°. Mischschmelzpunkt 272—273°.

Präparat VI. Schon Struve²⁾ machte die interessante Beobachtung, daß Blutlösungen beim Stehenlassen Pyrogallol zu Purpurogallin oxydieren. Die Beobachtung hat Chodat³⁾ zur Ausarbeitung einer vorzüglichen Methode für die Bestimmung von Oxydasen und Peroxydasen benutzt⁴⁾. Zum Vergleich haben wir auch das Purpurogallin aus Pyrogallol durch Oxydation mittels Meerrettich-Peroxydase und Wasserstoffsperoxyd dargestellt. Die Meerrettich-Peroxydase verdanken wir der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Chodat, wofür wir ihm noch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank sagen. Das so gewonnene Purpurogallin schmilzt bei 272—274°. Mischschmelzpunkt 272°.

Präparat VII (Methode von Hooker⁵⁾). Die Oxydation des Pyrogallols erfolgt mittels Ferricyankalium. Schmp. 272°. Mischschmelzpunkt 272—273°.

Präparat VIII. Nach der elektrischen Oxydationsmethode von A. G. Perkin und F. M. Perkin⁶⁾ gewonnen. Schmp. 270—272°. Mischschmelzpunkt 272—273°. Elementaranalyse der verschiedenen Präparate:

I. 0.1132 g Sbst.: 0.2482 g CO₂, 0.0352 g H₂O. — II. 0.1194 g Sbst.: 0.2630 g CO₂, 0.0322 g H₂O. — III. 0.1442 g Sbst.: 0.3182 g CO₂, 0.0474 g H₂O. — IV. 0.1518 g Sbst.: 0.3334 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — V. 0.1853 g Sbst.: 0.4082 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — VI. 0.1978 g Sbst.: 0.4348 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — VII. 0.1406 g Sbst.: 0.3084 g CO₂, 0.0588 g H₂O. — VIII. 0.1395 g Sbst.: 0.3049 g CO₂, 0.0492 g H₂O.

C₁₁H₈O₅. Ber. C 60.00.

Gef. » 59.80, 60.08, 60.17, 59.89, 60.08, 59.94, 59.85, 59.62.

Ber. H 3.63.

Gef. » 3.48, 3.00, 3.65, 3.31, 3.85, 3.50, 4.25, 3.92.

¹⁾ A. 163, 682 [1872].

²⁾ I. c.

³⁾ Vergl. hierzu besonders R. Chodat, Darstellung von Oxydasen usw. in Abderhaldens Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden 3, 42—74 [1910].

⁴⁾ Vergl. auch A. Breinl und Nierenstein, Ztschr. f. Immunitätsforsch. 1, 627 [1909]; A. Juschtschenko, Bio. Z. 25, 49 [1910]; E. de Stoecklin, C. r. 152, 1516 [1911]; J. Wolff und E. de Stoecklin, C. r. 153, 139 [1911]; A. Bach und B. Scharsky, Bio. Z. 34, 473 [1911].

⁵⁾ B. 20, 1277 [1887].

⁶⁾ Soc. 85, 243 [1904].

Wie schon erwähnt, liefert das Purpurogallin bei der Zinkstaub-Destillation Naphthalin. Unser Produkt schmolz bei 79—80°. In Anbetracht der Erfahrungen des einen von uns beim Purpurotannin¹⁾ haben wir folgende Mischschmelzpunkte ausgeführt, und zwar erhielten wir beim Mischschmelzpunkt mit Naphthalin: 80°, mit Biphenylen²⁾: 48—52° (der Schmelzpunkt des Biphenylens liegt bei 74—75°), wodurch also festgestellt ist, daß dem Purpurogallin Naphthalin zugrunde liegt.

Das Tetraacetyl-purpurogallin, $C_{11}H_4O_5(CO.CH_3)_4$, entsteht glatt beim Kochen mittels Essigsäureanhydrid allein oder bei Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zur heißen Lösung, wie es Herzig³⁾ empfiehlt. Es krystallisiert aus Eisessig, Toluol, Alkohol, essigsaurer Äthyl- und Amylalkohol in schön ausgewachsenen, orangegelben Nadeln, die sich mit gelber Farbe in obigen Lösungsmitteln lösen und bei 179—180° (schnelles Erhitzen 182—183°) schmelzen. Obwohl wir wenigstens 20—25 Präparate dargestellt haben, so haben wir niemals ein farbloses Produkt, wie es Herzig beobachtet hat, erhalten. Zwar erhält man bei schnellem Abkühlen von ziemlich konzentrierten Lösungen kleine Krystalle, die vielleicht beim ersten Blick farblos erscheinen, doch genügt es, sie einer farblosen Substanz, wie Natriumcarbonat zur Seite zu legen, um sich von der ausgesprochenen gelben Farbe des Tetraacetyl-derivates zu überzeugen.

0.2032 g Sbst.: 0.4415 g CO₂, 0.0853 g H₂O. — 0.5671 g Sbst.: 56.90 ccm 1/10-n. KOH (Acetyl-Bestimmung nach Perkin⁴⁾). — 0.8138 g Sbst. (mit verdünnter H₂SO₄ verseift): 0.4648 g Purpurogallin. — 0.7450 g Sbst.: 0.4212 g Purpurogallin. — Gewicht des Lösungsmittels: 12.52 g Naphthalin (K = 69.0).

Angewandte Substanz: 0.2164 g, 0.4026 g, 0.5721 g: — Gefrierpunktserniedrigung: 0.301°, 0.552°, 0.768°.

$C_{11}H_4O_5(CO.CH_3)_4$. Ber. C 58.76, H 4.12, CO.CH₃ 44.33.
Gef. » 59.26, » 4.66, » 43.14.

Ber. Purpurogallin 56.70, Mol.-Gew. 388.
Gef. » 57.11, 56.53, » 396, 402, 410.

Erwähnt sei, daß die Molekulargewichts-Bestimmungen in andren Lösungsmitteln ganz anormale Werte gegeben haben. Wir erhielten:

in Eisessig Mol.-Gew. 256, 223, 243, 259, 251, 253.
» Toluol » 238, 277, 295, 349, 369.
» essigsaurer Äthyl . . . » 245, 289, 367, 431.

¹⁾ Nierenstein, A. 386, 319 [1911].

²⁾ Dobbie, Fox und Gauge, Soc. 99, 683 [1911]. ³⁾ l. c.

⁴⁾ Soc. 87, 109 [1905].

Diese Werte lassen sich vielleicht bei der Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig erklären, wo wir in aller Wahrscheinlichkeit eine teilweise Verseifung zum Monoacetyl-purpurogallin beobachtet haben. Dieses stellt braunrote Nadeln vom Schmp. 169—170° dar, die sich mechanisch von dem unveränderten Tetraacetyl-purpurogallin trennen lassen. Für das Monoacetyl-Derivat berechnet sich das Mol.-Gew. = 261. Dagegen haben wir aus Toluol und essigsaurem Äthyl das unveränderte Tetraacetyl-purpurogallin zurück erhalten.

Durch 50-prozentige Essigsäure wird das Tetraacetyl-purpurogallin glatt zu Purpurogallin (Schmp. 276—277°) verseift.

Da wie schon erwähnt, Herzig allem Anschein nach ein farbloses Tetraacetyl-purpurogallin erhalten hat, so haben wir es versucht, unser Präparat mittels schwefliger Säure zu reduzieren. Es resultierte hierbei das unveränderte Tetraacetyl-Derivat, das in orangegelben Nadeln aus Toluol krystallisierte.

0.1160 g Sbst.: 0.2490 g CO₂, 0.0406 g H₂O.

C₁₁H₄O₈(CO.CH₃)₄. Ber. C 58.76, H 4.12.

Gef. * 58.53, » 3.89.

Während das Purpurogallin beim Behandeln mit Phenylhydrazin verschmiert, reagiert das Tetraacetyl-purpurogallin glatt damit, wobei das Tetraacetyl-purpurogallin-phenylhydrazon, C₂₅H₂₄O₈(CO.CH₃)₄:N.NH.C₆H₅, entsteht. 0.8 g Tetraacetyl-purpurogallin in Eisessig gelöst und mit 0.8 g Phenylhydrazin wird 1½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Ziegelrote Nadeln aus Eisessig. Schmp. 254—258°. Ausbeute 1.24 g.

0.2101 g Sbst.: 10.0 ccm N (17°, 767 mm).

C₂₅H₂₄O₈N₂. Ber. N 5.85. Gef. N 5.70.

Diese Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln ausgeführt, die uns das University Colston Research Committee bewilligt hat, wofür wir demselben verbindlichst danken.

Bristol, Biochem. Universitätslaboratorium.