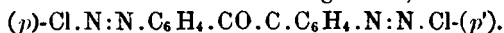


satz zum Diamino-tolan, welches beim Diazotieren genau 2 Mol. Nitrit verbraucht, nimmt das Diamino-desoxybenzoin deren 3 auf, indem es ganz normal zuerst die Tetrazo-Verbindung, dann aber bei weiterem Nitrit-Zusatz deren Isonitroso-Verbindung bildet,



N.OH

p,p'-Diamino-tolan liefert wesentlich gelbere bzw. röttere substantive (Baumwoll-) Azofarbstoffe als Diamino-stilben. Dagegen liefert das *p,p'*-Diamino-desoxybenzoin nur Wollfarbstoffe.

Die Leichtigkeit, mit welcher Diamino-tolan Wasser anlagert, in Verbindung mit den Löslichkeitsverhältnissen in Wasser, gestattet selbst sehr geringe Spuren von Diamino-stilben in der Tolanbase nachzuweisen. Der Weg ergibt sich aus dem Gesagten von selbst. Man hydratisiert durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure (sicherheits- halber ca. 2 Stunden) auf dem Wasserbad, fällt die Basen mit Lauge oder Soda, filtriert und kocht wiederholt mit Wasser aus. Es hinter- bleibt das Diamino-stilben unlöslich und läßt sich leicht als solches identifizieren (Schmelzpunkt, Sulfat, Azofarbstoffe usw.). Auf dieselbe Weise verarbeitet man die oben erwähnten Anteile des Sulfats (B), wenn sie Diamino-stilben enthalten, kurzerhand auf die Benzquinbase. Die Trennung des Diamino-stilbens vom Diamino-tolan durch Kry- stallisieren ist namentlich dann sehr schwierig, wenn reichlicher von der ersteren Base vorhanden ist.

Biebrich a. Rh., den 1. November 1913, Pharmazeutisches Labo- ratorium Kalle & Co., A.-G.

459. J. Herzig: Über Purpurogallin.

(Eingegangen am 5. November 1913.)

Nierenstein und Spiers¹⁾ sagen:

»Soweit die bisherigen Untersuchungen gehen, ist es nicht entschieden, ob das Purpurogallin drei oder vier freie Hydroxylgruppen enthält. Herzig ist daher der Meinung, daß wir es beim Purpurogallin mit einem Lacton- derivat 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.«

Demgegenüber sei betont, daß schon A. G. Perkin das Tetra- acetyl- und das Trimethyl-monoacetyl-Derivat dargestellt hat,

¹⁾ B. 46, 3151 [1913].

und daß auch ich demzufolge vier freie Hydroxylgruppen angenommen habe. In der von Nierenstein zitierten Abhandlung¹⁾ heißt es:

»Diesem Forscher« (Perkin) »verdanken wir auch die gut fundierte Formel des Purpurogallins $C_{11}H_8O_5$, beziehungsweise $C_{11}H_4O(OH)_4$ «.

Der von Nierenstein beigebrachte Nachweis nach Zerewitinoff ist also nur eine sehr wertvolle Bestätigung einer bereits bekannten Tatsache.

Was den zweiten Satz betrifft, so war ich nie dieser Meinung, und habe ihr in meiner Arbeit nie Ausdruck verliehen. Vielleicht liegt eine Verwechslung mit dem in derselben Publikation abgehandelten Isogalloflavin vor, in welchem ich eine Lactonbindung nachweisen konnte, aber von dem, was Nierenstein und Spiers mir in Bezug auf das Purpurogallin zuschreiben, ist in der Abhandlung auch nicht eine Spur zu finden. Nicht einmal in den von A. G. Perkin dargestellten, isomerisierten Purpurogallinen konnte bisher eine Lactonbindung nachgewiesen werden.

Das Tetraacetyl-purpurogallin habe ich neuerdings dargestellt und kann nur bestätigen, daß es farblos ist. Ob es für jeden Beobachter den Vergleich mit Natriumcarbonat aushalten wird, weiß ich nicht, und halte es auch in diesem Falle für nebensächlich. Sicher ist, daß es nicht »orange gelb« ist, auch nicht »ausgesprochen gelb«, und daß es gerade so farblos ist, wie das Tetramethyl- und das Trimethyl-monoacetyl-purpurogallin im Gegensatz zum Trimethyl-purpurogallin, welches intensiv goldgelb bis orange gelb gefärbt ist. Von den orangegelben Nadeln Nierensteins kann ich nicht einmal die Nadeln konzidieren, da ich jetzt wie schon früher aus Alkohol weiße Blättchen erhalten habe. Ich füge hinzu, daß mein Purpurogallin nach Nietzki und Steinmann hergestellt wurde.

Zum Schluß noch folgende Kleinigkeit. Bei der Darstellung des Tetraacetyl-purpurogallins heißt es bei Nierenstein und Spiers: »Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zur heißen Lösung, wie es Herzig empfiehlt«. Die diesbezügliche Angabe in meiner Abhandlung²⁾ lautet nun: »Hingegen geht die Acetylierung sehr glatt vor sich bei Anwendung von Anhydrid und Schwefelsäure«. Ich habe dabei als bekannt vorausgesetzt, daß man bei dieser Operation nach Franchimont das Erwärmen möglichst vermeidet.

Tatsächlich geht die Reaktion im vorliegenden Falle in der Kälte gut vor sich, und dies ist bei der leichten Verseifbarkeit des Acetylproduktes, ein großer Vorteil. Mit Rücksicht auf die Verseifbarkeit halte ich auch die Behandlung mit schwelliger Säure für nicht angezeigt.

Wien, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ M. 31, 803 [1910].

²⁾ l. c. 815.