

Redukase als Oxydase fungieren zu lassen. Das betreffende, von Schardinger entdeckte Ferment ist jetzt als Perhydridase bekannt. Es reduziert unter Mitwirkung der Aldehyde, die dabei auf Kosten des Wassers zu Säuren oxydiert werden, Farbstoffe zu Leukobasen. Nitrate zu Nitriten usw. Den Versuch führte Wieland in der Weise aus, daß er anstatt der letztgenannten Wasserstoff-Acceptoren molekularen Sauerstoff zur Dehydrierung des Additionsproduktes Salicylaldehyd-Wasser unter Mitwirkung von frischer, roher Milch benutzte. Er fand dabei um 33% mehr Salicylsäure als bei den Kontrollversuchen mit roher Milch in einer Stickstoff- und gekochter Milch in einer Sauerstoff-Atmosphäre. Er ließ aber die Tatsache außer acht, daß rohe Milch neben Perhydridase reichlich Peroxydase, also ein Oxydationsferment, enthält. Die Umwandlung der Redukase in Oxydase ist daher durch diesen Versuch nicht bewiesen worden.

Meine Schlußfolgerungen fasse ich folgenderweise zusammen:

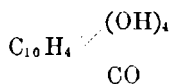
I. Die langsame Verbrennung oxydabler Substanzen erfolgt sowohl durch direkte Aufnahme von molekularem Sauerstoff als auch durch Wasserspaltung und Aufnahme von Hydroxylen unter gleichzeitiger Mitwirkung von Wasserstoff-Acceptoren<sup>1)</sup>.

II. Die Traube-Engler-Bachsche Theorie der langsamen Verbrennung umfaßt sämtliche, auf das Gebiet der Oxydationsvorgänge bezügliche Tatsachen, darunter auch die von Wieland festgestellten. Die Wielandsche Dehydrierungs-Theorie versagt dagegen völlig bei der Interpretation mancher wichtigen Erscheinungen auf diesem Gebiete.

#### 491. H. F. Dean und M. Nierenstein: Über Purpurogallin. II.

(Eingegangen am 17. November 1913.)

Wie vor kurzem gezeigt wurde<sup>2)</sup>, läßt sich die Bruttoformel des Purpurogallins,  $C_{11}H_8O_3$ , unter Zugrundelegung des Naphthalin-Kerns in

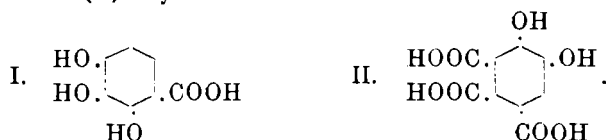


auflösen. Wir haben nun des weiteren gefunden, daß sich das Purpurogallin in alkalischer Lösung mittels Sauerstoffs zu Pyrogallol-

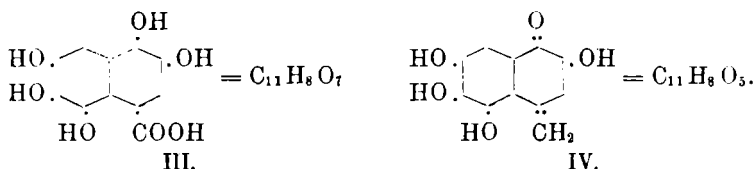
<sup>1)</sup> Näheres über diesen Gegenstand in meinem Aufsätze »Oxydationsprozesse in der lebenden Substanz« in C. Oppenheimers »Handbuch der Biochemie«, Ergänzungsband, Jena 1913.

<sup>2)</sup> Nierenstein und Spiers, B. 46, 3151 [1913].

carbonsäure (I) und mit verdünnter Salpetersäure zu Dioxy-hemimellitsäure (II) oxydieren läßt.

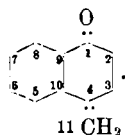


Diese Spaltungsstücke geben einen vorzüglichen Einblick in das Molekül des Purpurogallins. Versucht man nämlich, aus ihnen eine Purpurogallin-Formel zu rekonstruieren, so gelangt man in erster Reihe zu einer Pentaoxy-naphthalin-carbonsäure (III), aus der sich unter Abzug von zwei Sauerstoffatomen, die der Oxydation des Purpurogallins entstammen, und Umlagerung eines Wasserstoffatoms, für das Purpurogallin Formel IV ableiten läßt.



Das Purpurogallin wäre demgemäß ein 2.5.6.7-Tetraoxy-1.4-naphthochinomethan<sup>1)</sup> (IV). Diese Formel entspricht dem Hydroxyl- und Carbonyl-Gehalt des Purpurogallins und auch seinem Verhalten beim Methylieren mittels Dimethylsulfat und Jodmethyl, es befindet sich nämlich das eine Hydroxyl in *ortho*-Stellung zum Carbonyl, was den Eintritt des vierten Methyls erschwert. Auch das Auftreten von Naphthalin und nicht von  $\alpha$ -Methyl-naphthalin bei der Zinkstaub-Destillation steht mit der Formel im Einklang; so liefert auch z. B. das Lapachol, ein Naphthalin-Derivat, das die Seitenkette  $\text{CH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$  besitzt, bei der Zinkstaub-Destillation Naphthalin<sup>2)</sup>. Die Formel gibt ferner auch der Farbe des Purpurogallins und des Tetraacetylderivates Ausdruck; so sind auch das Diphenyl-chino-

<sup>1)</sup> Die Nomenklatur ist dieselbe, wie sie Bistrzycki und Herbst (B. 36, 2333 [1903]) für das Chinomethan resp. Benzo-chinomethan gewählt haben. Die Bezifferung des hypothetischen Naphtho-chinomethans erfolgt nach dem Schema:

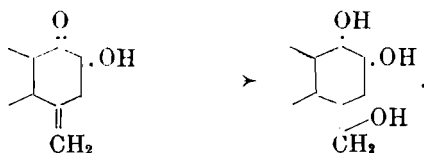


<sup>2)</sup> Hooker, Soc. 69, 1355 [1896].

methan(braungelb) und das Diphenyl-*o*-toluchinomethan (orange-gelb) farbige Verbindungen <sup>1)</sup>.

An der Hand dieser Purpurogallin-Formel läßt sich das Auftreten von Pyrogallol-carbonsäure (I) bei der Oxydation leicht erklären. Man dürfte aber vielleicht Trioxy-phthalonsäure <sup>2)</sup> erwarten. Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß diese auch in der Tat intermediär entsteht. So haben wir bei der Oxydation des Methylo-purpurogallins mittels Wasserstoffsuperoxyd Trimethoxy-phthalonsäure erhalten. Wir werden hierauf in einer späteren Mitteilung zurückkommen.

Was nun die Bildung von Dioxy-hemimellitsäure (II) anbetrifft, so ist die Oxydation mittels verdünnter Salpetersäure von einer Wasseranlagerung begleitet, wobei ein Carbinol entsteht:

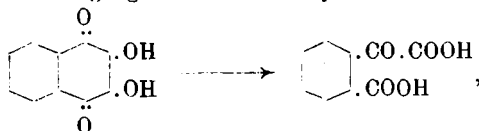


Aus dem Carbinol läßt sich dann glatt die Oxydation zu Dioxy-hemimellitsäure erklären. Ähnlich leicht addieren auch das Diphenyl-chinomethan und das Diphenyl-*o*-toluchinomethan Wasser, wobei *p*-Oxy-triphenyl- und *o*-Kresyl-diphenyl-carbinol entstehen <sup>3)</sup>.

Wir haben ferner auch einige Bromverbindungen des Purpurogallins untersucht. Schon Clermont und Chautard <sup>4)</sup> haben das Purpurogallin in essigsaurer Lösung bromiert. Für ihre Bromverbindung (Schmp. 202—204°) haben sie die Bruttoformel  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_4\text{O}_9$  aufgestellt. A. G. Perkin und Steven <sup>5)</sup> wiederum haben das Purpurogallin in Eisessig bromiert und für ihre Substanz (Schmp. 204—206°)  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_5$  gefunden. Beim Wiederholen der Bromierung in Eisessig

<sup>1)</sup> Bistrzycki und Mitarbeiter, B. **36**, 2333, 3558, 3565 [1903], v. Baeyer und Mitarbeiter, B. **36**, 2792 [1903]; **37**, 2856 [1904].

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Zincke und Ossenbeck (A. **307**, 13 [1899]), die unter denselben Oxydationsbedingungen aus dem Isonaphthazarin Phthalonsäure,



erhalten haben.

<sup>3)</sup> Bistrzycki und Mitarbeiter, l. c.

<sup>4)</sup> C. r. **94**, 1362 [1882].

<sup>5)</sup> Soc. **83**, 197 [1903].

finden wir, daß dem Bromderivat (Schmp. 204—206°) die Zusammensetzung  $C_{11}H_6Br_2O_6$  zukommt; es handelt sich also um ein Bromderivat eines teilweise oxydierten Purpurogallins. Zu einer Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{11}H_6Br_2O_5$  (Schmp. 184—186°) gelangt man dagegen beim Bromieren in trockner Tetrachlorkohlentstoff-Suspension; feuchter Tetrachlorkohlentstoff liefert wie die Bromierung in Eisessig die Verbindung  $C_{11}H_6Br_2O_6$ .

Die Formulierung dieser Verbindungen ist eine schwierige, da beide Bromderivate bei der Oxydation mittels verdünnter Salpetersäure Dioxy-hemimellitsäure (II) liefern, was darauf schließen läßt, daß weder das neu eingetretene Sauerstoffatom, noch eines der zwei Bromatome, wie zu erwarten war, sich im chinoiden Kern des Purpurogallins befinden. Sie verteilen sich also auf den zweiten Kern und das Radikal  $:CH_2$ . Es lassen sich zwar für die Bromverbindungen höchstwahrscheinliche Konstitutionsformeln ableiten, doch ziehen wir es vor, mit der Aufstellung von solchen einstweilen zu warten, besonders da wir zurzeit die Bromierung von Methylo-purpurogallin und der bekannten Benzo-chinomethane in Angriff genommen haben.

## Experimenteller Teil.

### 1. Oxydation

des Purpurogallins zu Pyrogallol-carbonsäure (I).

Durch eine Lösung von 20 g Purpurogallin in einem Überschuß von Kaliumhydroxyd wird während 24 Stunden ein lebhafter Luftstrom durchgeblasen. Hierauf wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und filtriert. Das Filtrat wird mit viel Äther ausgezogen, der Rückstand der über Chlorcalcium getrockneten Lösung in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag krystallisiert aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle in kleinen, schwach gelb gefärbten Nadeln. Schmp. 226° unter Kohlensäure-Entwicklung. Misch-Schmelzpunkt mit Pyrogallol-carbonsäure 223—224° unter Kohlensäure-Entwicklung. Die Säure gibt, in konzentrierter Schwefelsäure suspendiert, mit konzentrierter Salpetersäure die von Kostanecki<sup>1)</sup> beobachtete Violettfröbung. Mit Eisenchlorid färbt sie sich schön violett.

0.1436 g Subst. (bei 100° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz<sup>2)</sup> getr.):  
0.2612 g  $CO_2$ , 0.0492 g  $H_2O$ .

<sup>1)</sup> B. 18, 3206 [1885].

<sup>2)</sup> Die Pyrogallol-carbonsäure verliert so, wie wir auch an andren Präparaten gefunden haben, ihr Krystallwasser. Vergl. Kostanecki (l. c.), der für die Säure  $C_7H_6O_5 + \frac{1}{3}H_2O$  gefunden hat.

$C_7H_6O_3$ . Ber C 49.40, H 3.50.  
Gef. » 49.61, » 3.80.

## 2. Oxydation des Purpurogallins zu Dioxy-hemimellitsäure (II).

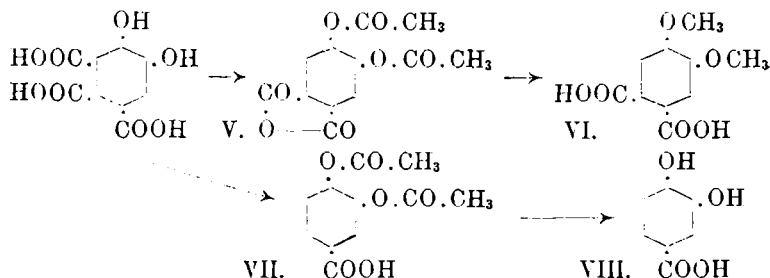
In eine Lösung von 40 ccm konzentrierter Salpetersäure und 400 ccm Wasser werden 40 g Purpurogallin in kleinen Portionen eingetragen. Die Lösung erwärmt sich schwach, wobei die Reaktion unter Gasentwicklung eintritt. Bei zu lebhafter Reaktion muß sofort unter der Wasserleitung gekühlt werden. Nach Aufhören der Gasentwicklung wird die tiefrote Lösung unter stark vermindertem Druck eingeeengt, wobei sich beim Abkühlen die Säure krystallinisch abscheidet. Die Krystallmasse wird scharf abgesogen und mit wenig Aceton und Wasser gewaschen. Man erhält nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schön ausgewachsene Nadeln, die bei 103—104° unter Gasentwicklung und Aufschäumen schmelzen. Dem Produkt haftet öfters etwas anorganische<sup>1)</sup> Substanz an, so daß es sich empfiehlt, die Säure über das Silbersalz zu reinigen. Das Silbersalz wird durch Salzsäure zersetzt und das Filtrat eingeeengt, wobei sich die Dioxy-hemimellitsäure in schönen langen Nadeln, die bei 106—107° unter Gasentwicklung und Aufschäumen schmelzen, abscheidet. Ausbeute 9 g. Die Dioxy-hemimellitsäure krystallisiert mit 5 Mol.  $H_2O$  (Schmp. 106—107°), die sie im Vakuum bei 50° (wobei sie auch teilweise sublimiert) und über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum verliert. Die wasserfreie Dioxy-hemimellitsäure schmilzt bei 194° unter Gasentwicklung. Mit Eisenchlorid färbt sie sich schwach grün. Beim Erhitzen mit Resorcin und Zinkchlorid liefert sie ein beim Verdünnen mit Wasser grün fluoreszierendes Kondensationsprodukt. Besonders auffallend ist der ausgesprochene Säurecharakter der zwei Hydroxylgruppen der Dioxy-hemimellitsäure. Sie lassen sich mit Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat titrieren<sup>2)</sup> und bilden Silbersalze. Sie lassen sich ferner auch benzoylieren und in Chinolin suspendiert carbäthoxylieren<sup>3)</sup>. Mit Essigsäure-anhydrid erhitzt, findet Abspaltung des einen Carboxyls und Anhydridbildung zwischen den beiden andren Carboxylgruppen statt, wobei die zwei Hydroxyle acety-

<sup>1)</sup> Die Mutterlaugen setzen oft in kleinen Mengen würfelartige Krystalle ab, deren Schmelzpunkt um 24—30°, höher, als der der Nadeln liegt. Die Untersuchung derselben hat ergeben, daß es sich um ein Gemisch anorganischer Salze der Dioxy-hemimellitsäure handelt.

<sup>2)</sup> Vergl. Dimroth und Goldschmidt, A. **399**, 85 [1913].

<sup>3)</sup> Vergl. E. Fischer, B. **42**, 215 [1909]; E. Fischer und H. O. L. Fischer, B. **46**, 2659 [1913].

liert werden. Es entsteht so das Diacetyl-nor-*m*-hemipinsäure-anhydrid (V), das beim Methylieren mittels Dimethylsulfat und alkoholischem Kali in *m*-Hemipinsäure (VI) übergeht.



Erhitzt man die Dioxo-hemimellitsäure mit Essigsäure-anhydrid und Zinkstaub, so entsteht unter Abspaltung von zwei Carboxylgruppen Diacetyl-protocatechusäure (VII) (die wir nicht isoliert haben), aus der dann beim Verseifen die Protocatechusäure (VIII) glatt zu gewinnen ist.

Die Dioxo-hemimellitsäure schmeckt stark sauer und greift die Haut an. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Toluol, dagegen ist sie in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und essigsauerm Äthyl fast unlöslich.

0.2154 g Sbst. (im Vakuum bei 50° getr.): 0.0604 g H<sub>2</sub>O. — 0.1441 g Sbst. (im Vakuum bei 50° getr.): 0.0406 g H<sub>2</sub>O. — 0.1554 g Sbst. (im Vakuum über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur Gewichtskonstanz getr.): 0.0432 g H<sub>2</sub>O. — 0.1093 g Sbst. (im Vakuum über konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur Gewichtskonstanz getr.): 0.0300 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub> + 5H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 27.10. Gef. H<sub>2</sub>O 28.04, 28.17, 27.81, 27.44.

Titration: 0.3419 g Sbst.: 52.55 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (Phenolphthalein).

Äquivalentgewicht für C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub> + 5H<sub>2</sub>O (fünfbasisch):

Ber. 66.43. Gef. 65.06.

0.1550 g Sbst. (im Vakuum bei 50° getr.): 0.2553 g CO<sub>2</sub>, 0.0402 g H<sub>2</sub>O. — 0.1550 g Sbst. (im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getr.): 0.2546 g CO<sub>2</sub>, 0.0404 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 44.63, H 2.48.

Gef. „ 44.91, 44.80, „ 2.88, 2.92.

Titration: 0.2580 g Sbst. (im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getr.): 53.17 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (Phenolphthalein). — 0.2269 g Sbst. (im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getr.): 46.51 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Lackmus).

Äquivalentgewicht für C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub> (fünfbasisch):

Ber. 48.41. Gef. 48.52, 48.75.

Silbersalz. Es wird durch Fällern mittels der berechneten Menge Silbernitrat und Waschen mit heißem Wasser gewonnen. Es stellt ein weißes

amorphes Pulver dar. Da es sehr explosiv ist, kann es nicht verascht werden. Man kocht daher die gewogene Substanz mit konzentrierter Salzsäure und fällt das Silberchlorid mit viel destilliertem Wasser.

0.3585 g Sbst.: 0.3289 g AgCl.

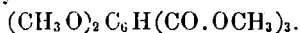
$C_9H_9O_8Ag_3$ . Ber. Ag 69.45. Gef. Ag 69.08.

Phenylhydrazin-Verbindung. 1 g der Säure wird mit 2 g Phenylhydrazin in Eisessig erwärmt und mit Wasser verdünnt. Das Reaktionsprodukt krystallisiert in prächtigen glänzenden Schuppen aus viel Alkohol. Schmp. 193—194° unter Zersetzung. Es handelt sich um ein Salz des Phenylhydrazins, das leicht durch Alkalien, Säuren und sogar durch Diazomethan unter Freiwerden von Phenylhydrazin gespalten wird.

0.2493 g Sbst. verbrauchten 14.28 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $H_2SO_4$  (Kjeldahl<sup>1)</sup>).

$C_9H_9O_8 \cdot C_6H_5N_2$ . Ber. N 8.00. Gef. N 8.02.

### Dimethoxy-hemimellitsäure-trimethylester



Mit einem Überschuß von Diazomethan läßt sich wasserfreie Säure, in trockenem Äther suspendiert, vollständig methylieren. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl erstarrt bald und krystallisiert aus essigsaurem Äthyl in schönen, glänzenden Schuppen, die bei 56—57° schmelzen.

0.1636 g Sbst.: 0.3232 g  $CO_2$ , 0.0798 g  $H_2O$ . — 0.3748 g Sbst.: 1.3932 g AgJ (Zeisel-Perkin<sup>2)</sup>). — 0.2302 g Sbst.: 0.8782 g AgJ.

$C_{14}H_{16}O_8$ . Ber. C 53.85, H 5.13,  $OCH_3$  49.67.

Gef. » 53.88, » 5.46, » 49.07, 50.36.

Erwärmt man den Ester mit verdünnter Salzsäure, so werden nicht nur die Estergruppen, sondern auch die Methoxygruppen verseift. Wir können uns dieses nur durch den ausgesprochenen Säurecharakter der Hydroxyle erklären, worauf wir schon früher hingewiesen haben. Beim Verseifen entsteht die krystallwasserhaltige Dioxy-hemimellitsäure, die bei 104° schmilzt. Mischschmp. 103—104°. Im Zeisel-Perkinschen Apparat behandelt, erweist sich die Substanz als absolut methoxylfrei.

0.1498 g Sbst. (im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getr.): 0.2462 g  $CO_2$ , 0.0378 g  $H_2O$ .

$C_9H_6O_8$ . Ber. C 44.63, H 2.48.

Gef. » 44.83, » 2.82.

<sup>1)</sup> Die Stickstoffbestimmung nach Dumas versagt bei dieser Substanz, da neben dem Stickstoff auch Sauerstoff, der durch Zusatz von Pyrogallol nachweisbar ist, in wechsellösenden Mengen frei wird.

<sup>2)</sup> Soc. 83, 1367 [1903].

Dicarboäthoxy-dioxyhemimellitsäure,  $(C_2H_5CO_2O)_2C_6H(COOH)_3$ .

1 g der Säure, in 4 g frisch destilliertem Chinolin suspendiert, werden unter Eiskühlung und Schütteln je dreimal mit ca.  $1\frac{1}{2}$  g chlorkohlensauren Äthyls versetzt und dann sich selber unter Eiskühlung überlassen. Hierauf verreibt man mit eiskalter Salzsäure und saugt den körnigen Niederschlag auf der Pumpe scharf ab. Er wird in Aceton gelöst und mit Wasser, dem etwas Salzsäure hinzugefügt ist, bis zur Trübung versetzt. Es scheidet sich so das Produkt schön krystallinisch aus. Für die Analyse wird nochmals aus Aceton und Wasser umkrystallisiert. Seidenartige Nadeln, die, wenn langsam erhitzt, bei  $121-123^\circ$  unter Gasentwicklung schmelzen.

0.2022 g Sbst.: 0.3472 g  $CO_2$ , 0.0814 g  $H_2O$ . — 0.1868 g Sbst.: 0.3206 g  $CO_2$ , 0.0654 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{14}O_{12}$ . Ber. C 46.63, H 3.62.  
Gef. » 46.83, 46.81, » 4.55, 3.92.

Dibenzoyl-dioxyhemimellitsäure,  $(C_6H_5COO)_2C_6H(COOH)_3$ . 1 g Dioxy-hemimellitsäure, in 10 g Pyridin gelöst, wird mit 10 g Benzoylchlorid unter Eiskühlung behandelt. Hierauf säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei sich das Benzoylderivat, stark mit Benzoesäure verunreinigt, abscheidet. Man befreit das Reaktionsprodukt von Benzoesäure durch öfteres Auskochen mittels Petroläther und Dekantieren. Die Dibenzoyl-hemimellitsäure löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, aus welchen Lösungsmitteln sie krystallisiert. Man erhält so kleine Nadeln aus Alkohol, Schuppen aus Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Alle drei Präparate schmelzen scharf bei  $95-96^\circ$ .

0.1856 g Sbst.: 0.4202 g  $CO_2$ , 0.0634 g  $H_2O$ .

$C_{23}H_{14}O_{10}$ . Ber. C 61.34, H 3.11.  
Gef. » 61.74, » 3.82.

Bildung von Diacetyl-nor-m-hemipinsäure-anhydrid (V) aus Dioxy-hemimellitsäure beim Kochen mittels Essigsäure-anhydrid. Je 1 g Dioxy-hemimellitsäure wird mit einem Überschuß von Essigsäure-anhydrid unter stark vermindertem Druck erhitzt, wobei das Essigsäure-anhydrid abdestilliert. Der Rückstand wird in wenig Alkohol gelöst, wobei das Diacetyl-nor-m-hemipinsäure-anhydrid nach 2-3-tägigem Stehen in kleinen, scharfen Würfeln auskrystallisiert. Schmp.  $184-185^\circ$ , wobei schon bei  $162-164^\circ$  schwaches Sintern zu bemerken ist. Ausbeute 0.82 g.

0.1534 g Sbst.: 0.3084 g  $CO_2$ , 0.0424 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_8O_7$ . Ber. C 54.54, H 3.03.  
Gef. » 54.83, » 3.09.

2 g Diacetyl-nor-m-hemipinsäure-anhydrid, in ca. 25 ccm Alkohol gelöst, werden mit 5 g Dimethylsulfat und 5 g alkoholischem Kali (beide Reagenzien im Überschuß) in der Siedebitze versetzt. Hierauf vertreibt man den Alkohol auf dem Wasserbade, säuert an und kry-



stallisiert den trocknen Niederschlag aus Alkohol. Ausbeute 0.38 g. Kleine Nadeln, die bei langsamem Erhitzen bei 171—172° schmelzen (Schmelzpunkt der *m*-Hemipinsäure bei langsamem Erhitzen 174—175°). Mit Eisenchlorid versetzt, liefert sie nach einigem Stehen den für die Säure charakteristischen, zinnoberfarbenen Niederschlag<sup>1)</sup>. Die Elementaranalyse stimmte ebenfalls auf *m*-Hemipinsäure.

0.1312 g Sbst.: 0.2554 g CO<sub>2</sub>, 0.0574 g H<sub>2</sub>O.

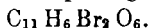
C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 53.10, H 4.40.

Gef. » 53.09, » 4.89.

Da, wie schon erwähnt, die Dioxy-hemimellitsäure beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Zinkstaub intermediär Diacetyl-protocatechusäure bildet, so haben wir auch das Diacetyl-nor-*m*-hemipinsäure-anhydrid mit Essigsäure-anhydrid und Zinkstaub 2 Stunden lang erhitzt. Wir erhielten so beim Verdampfen im Vakuum und Umkrystallisieren aus Alkohol das unveränderte Diacetyl-nor-*m*-hemipinsäure-anhydrid zurück (Schmp. 184—185°. Misch-Schmelzpunkt 184—185°). Es verläuft also die Reaktion hier anders als bei der Dioxy-hemimellitsäure.

Bildung von Protocatechusäure (VIII) aus Dioxy-hemimellitsäure beim Erhitzen mittels Essigsäure-anhydrid und Zinkstaub nach darauffolgender Verseifung. 1 g Dioxy-hemimellitsäure wird mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid und 5 g Zinkstaub (bei 100° getrocknet) 2—3 Stunden am Steigerrohr erhitzt, die abgekühlte Lösung filtriert und mit Wasser gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wird in Wasser suspendiert und mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis alles in Lösung geht. Der sich beim Einengen und Abkühlen ausscheidende Niederschlag krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen Nadeln, die bei 197—198° schmelzen. (Misch-Schmelzpunkt mit Protocatechusäure 197—198°). Die Säure gibt die für die Protocatechusäure charakteristischen Farbenreaktionen.

### 3. Bromierung des Purpurogallins in Eisessig zu



15 g Purpurogallin, in Eisessig suspendiert, werden mit 15 g Brom versetzt und das Reaktionsgemisch, das stark Bromwasserstoff entwickelt, ca. 12 Stunden sich selber überlassen. Die Verbindung krystallisiert aus Eisessig in tiefroten Nadeln, die bei 204—206° (langsam Erhitzen 206—208°) schmelzen. Ausbeute 21 g.

0.2598 g Sbst.: 0.3224 g CO<sub>2</sub>, 0.0442 g H<sub>2</sub>O. — 0.3038 g Sbst.: 0.2899 g AgBr. — 0.2320 g Sbst.: 0.2198 g AgBr.

<sup>1)</sup> Vergl. Beilstein, 3. Aufl., II, S. 1999.

$C_{11}H_6Br_2O_6$ . Ber. C 33.52, H 1.55, Br 40.59.

Gef. » 33.83, » 1.91, » 40.61, 40.31.

Wie schon erwähnt, entsteht auch beim Bromieren in feuchtem Tetrachlorkohlenstoff die Verbindung  $C_{11}H_6Br_2O_6$ . Das so erhaltene Produkt krystallisiert aus Eisessig in tiefroten Nadeln, die bei 204—206° schmelzen (Misch-Schmelzpunkt mit dem in Eisessig bromierten Produkt 204—205°). Von verdünnter Salpetersäure wird die Verbindung zu Dioxy-hemimellitsäure oxydiert. 0.5 g des Bromprodukts werden mit 8 ccm Salpetersäure und 20 ccm Wasser oxydiert. Das so erhaltene Oxydationsprodukt schmilzt bei 103—104° (Misch-Schmelzpunkt mit Dioxy-hemimellitsäure 104—105°).

Tetraacetyl-Derivat,  $C_{11}H_2Br_2O_2(O.CO.CH_3)_4$ . 2 g des Bromprodukts werden mit Essigsäure-anhydrid am Steigerrohr erhitzt. Bei längerem Stehen der Lösung scheidet sich eine dunkelgefärbte, krystallinische Masse aus, die aus Aceton in hellgelben Schuppen krystallisiert. Der Schmelzpunkt des Tetraacetylderivats ist derselbe wie der der Muttersubstanz: 204—205°. Ein Misch-Schmelzpunkt der beiden Produkte gab eine Depression von 20—21°. Bei längerem Kochen mit verdünnter Essigsäure wird das Tetraacetylderivat ähnlich dem Tetraacetyl-purpurogallin vollständig<sup>1)</sup> verseift. Das zurückgewonnene Bromprodukt schmilzt bei 205—206° (Misch-Schmelzpunkt mit dem Bromderivat 204—205°).

0.2302 g Sbst.: 0.3382 g  $CO_2$ , 0.0500 g  $H_2O$ . — 0.2225 g Sbst.: 0.1472 g AgBr. — 0.2075 g Sbst. verbrauchten 14.81 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH (Acetyl-Bestimmung nach A. G. Perkin<sup>2)</sup>).

$C_{19}H_{14}Br_2O_{10}$ . Ber. C 40.54, H 2.49, Br 28.43,  $CO.CH_3$  30.63.

Gef. » 40.07, » 2.43, » 28.15, » 30.72.

Die Bromierung des Tetraacetyl-purpurogallins führt dagegen zu einem Monoacetyl<sup>3)</sup>-Derivat,  $C_{11}H_2Br_2O_2(OH)_3.(O.CO.CH_3)$ , das sich dann durch Kochen mittels Essigsäure-anhydrid zu dem oben beschriebenen Tetraacetyl-Derivat weiter acetylieren läßt. 10 g Tetraacetyl-purpurogallin, in Eisessig suspendiert, werden mit 10 g Brom versetzt und 3—4 Tage sich selber überlassen. Das Reaktionsprodukt wird zuerst aus Toluol, wobei man hellgelbe Nadeln erhält, die bei 210—211° schmelzen, und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Man

<sup>1)</sup> Vergl. Nierenstein und Spiers, loc. cit.

<sup>2)</sup> Soc. 87, 109 [1905].

<sup>3)</sup> Die Verseifung der drei Acetylgruppen erinnert an die Erfahrung von Nierenstein und Spiers (loc. cit.) bei der Molekulargewichtsbestimmung des Tetraacetyl-purpurogallins in Eisessig. Bei dieser Gelegenheit wurde seinerzeit auch die Beobachtung gemacht, daß ein Monoacetyl-purpurogallin entsteht und die anomalen Werte bei Molekulargewichtsbestimmung hierauf bezogen. Sie stimmten nämlich mehr oder weniger auf ein Monoacetyl-purpurogallin.

erhält so schön ausgewachsene, hellgelbe Nadeln, die konstant bei  $214^{\circ}$  schmelzen. Versucht man es direkt, das Produkt aus Alkohol zu krystallisieren, so verschmiert es. Im großen und ganzen oxydiert sich das noch feuchte Produkt leicht, daher müssen alle Manipulationen, wie Filtration, Krystallisation und Trocknen, in einer Wasserstoff-Atmosphäre ausgeführt werden. Die so gewonnenen Präparate halten sich vorzüglich.

0.2142 g Sbst.: 0.2828 g  $\text{CO}_2$ , 0.0382 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1381 g Sbst.: 0.1184 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_7$ . Ber. C 35.79, H 1.83, Br 36.69.

Gef. » 36.01, » 1.99, » 36.48.

Die weitere Acetylierung des Monoacetyl-Derivates erfolgt durch 3-stündiges Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid am Steigrohr. Schöne, hellgelbe Schuppen aus Aceton, die bei  $204\text{--}205^{\circ}$  schmelzen. (Misch-Schmelzpunkt mit dem oben beschriebenen Tetraacetyl-Derivat:  $204\text{--}205^{\circ}$ ).

0.2174 g Sbst.: 0.3192 g  $\text{CO}_2$ , 0.0572 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_{10}$ . Ber. C 40.54, H 2.49.

Gef. » 40.04, » 2.94.

Behandelt man das Brom-Derivat  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_6$  mit einem Überschuß von Diazomethan in trockner Äther-Suspension, so löst sich alles unter Stickstoff-Entwicklung, bald darauf entsteht ein Niederschlag, und zwar ein Monomethyl-Derivat,  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Br}_2\text{O}_6(\text{OH})(\text{OCH}_3)$ , das nach einigem Stehen verschwindet. Läßt man dann die ätherische Lösung stehen, so hinterläßt der Äther beim Verdampfen ein Öl<sup>1)</sup>, das nicht erstarrt und in kurzer Zeit verschmiert. Wir haben es nicht weiter untersucht.

Das oben erwähnte Monomethyl-Derivat wird sofort wenn es sich gebildet hat, abfiltriert. Es krystallisiert aus Eisessig in prächtigen, hellgelben Nadeln, die bei  $169\text{--}171^{\circ}$  schmelzen.

0.2117 g Sbst.: 0.1934 g AgBr. — 0.1966 g Sbst.: 0.1794 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_6$ . Ber. Br 39.21. Gef. Br 38.90, 38.86.

#### 4. Bromierung des Purpurogallins in trockenem Tetrachlorkohlenstoff zu $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_6$ .

Je 10 g Purpurogallin, in frisch destilliertem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, werden mit 10 g Brom versetzt und unter Ausschluß von Feuchtigkeit sich selber 8—10 Tage überlassen. Das Reaktionsprodukt wird abfiltriert und mit Schwefelkohlenstoff gewaschen. Aus Acetyltetrachlorid krystallisiert es in tiefroten Nadeln, die bei

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu die Erfahrungen von Pechmann und Seel (B. 32, 2295 [1899]) beim Methylieren von  $\beta$ -Naphthochinon mittels Diazomethan.

184—186° schmelzen. Es empfiehlt sich, die Substanz zwei- bis dreimal aus Acetylentetrachlorid für die Analyse umzukristallisieren. Das Bromderivat löst sich auch in Toluol und Alkohol, aus welchen Lösungsmitteln die Substanz zwar kristallisiert, doch weist sie keinen konstanten Schmelzpunkt auf. Wie schon erwähnt, wird es durch verdünnte Salpetersäure zu Dioxy-hemimellitsäure oxydiert. 0.8 g des Bromproduktes werden mit 8 ccm Salpetersäure und 30 ccm Wasser oxydiert. Das so erhaltene Oxydationsprodukt schmilzt bei 104—105°. (Misch-Schmelzpunkt mit Dioxy-hemimellitsäure 105—106°.)

0.1238 g Sbst.: 0.1582 g CO<sub>2</sub>, 0.0226 g H<sub>2</sub>O. — 0.1934 g Sbst.: 0.2486 g CO<sub>2</sub>, 0.0358 g H<sub>2</sub>O. — 0.2353 g Sbst.: 0.2354 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 34.97, H 1.61, Br 42.36.

Gef. » 34.85, 35.05, » 2.04, 2.07, » 42.56.

Dieses Bromderivat ist höchst unbeständig; so verschmiert es beim Acetylieren und liefert beim Behandeln mit Diazomethan nur Öle, die nicht erstarren wollen. Versucht man, das Tetraacetyl-purpurogallin in Tetrachlorkohlenstoff zu bromieren, so resultieren Produkte, deren Krystallisation uns nicht glücken wollte.

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

Bristol, Biochem. Universitätslaboratorium.

#### 492. Ludwig Kalb und Joseph Bayer: Über 2-Phenyl-3-oxy-thionaphthen und 2,2'-Diphenyl-thioindigweiß.

[Mitteil. a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 22. November 1913.)

Eine vor kurzem erschienene Veröffentlichung von A. Apitzsch<sup>1)</sup> veranlaßt uns zu einer vorläufigen Mitteilung über noch nicht abgeschlossene Versuche auf gleichem Gebiet. Hr. Apitzsch hat das *p*-Nitroderivat des Phenyl-oxy-thionaphthens und dessen interessante Farb- bzw. Umlagerungsreaktionen studiert. Unsere Untersuchungen betrafen die nicht substituierte Verbindung, welche wir bereits seit einem halben Jahre in Händen haben, und bewegen sich in einer Richtung, die das Arbeitsfeld des Hrn. Apitzsch nicht berührt, indem wir in erster Linie die fragliche Bildung eines heterocyclischen Radikals im Auge hatten.

<sup>1)</sup> B. 46, 3091 [1913].