

335. W. Klobukowski; Zur Kenntniss der Rufigallussäure.
(Zweite Mittheilung.)

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXCIII.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. E. Nöling¹⁾ einige Versuche mitgetheilt, welche die Aufklärung der Constitution der Rufigallussäure zum Ziele hatten. — Ich war genöthigt, die begonnene Untersuchung zu unterbrechen und bin erst heute im Stande, weitere Ergebnisse mitzutheilen.

In der Hoffnung, aus den Derivaten und Zersetzungsproducten der Rufigallussäure die Constitution dieser merkwürdigen Verbindung festzustellen, habe ich die Einwirkung der Salpetersäure, der wasserfreien Schwefelsäure, der rauchenden Schwefelsäure, des Phosphorpen-tachlorids, des Broms, des Kalks oder Baryts und schliesslich der Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor auf den Körper studirt.

Einwirkung der Salpetersäure.

Trägt man Rufigallussäure in abgekühlte rauchende Salpetersäure ein, so löst sie sich unter Erwärmen und starker Gasentwicklung auf; auch bei Anwendung einer schwächeren Säure, löst sich die Rufigallussäure beim Erwärmen unter Gasentwicklung auf, — je verdünnter die Säure ist, desto höher muss erwärmt werden. — In allen diesen Fällen besteht das entweichende Gas der Hauptmenge nach aus Kohlensäure, und aus der röthlich gefärbten Lösung werden beim Eindampfen Krystalle erhalten, welche sich leicht als Oxalsäure erkennen lassen.

Alizarin enthält, wie bekannt, nur in einem Benzolkern Hydroxylgruppen und wird von Salpetersäure zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt; Rufigallussäure andererseits als ein in beiden Benzolkernen hydroxylierter Körper liefert bei der Oxydation nur Oxalsäure.

Einwirkung von rauchender und wasserfreier Schwefelsäure.

Von rauchender Schwefelsäure wird die Rufigallussäure mit dunkel purpurrother Farbe gelöst; auf Zusatz von Wasser fällt sie unverändert aus. Beim Erhitzen tritt eine tiefgreifende Zersetzung unter Entwicklung von schwefliger Säure ein; die Bildung einer Sufosäure konnte nicht wahrgenommen werden. Der wasserfreien Schwefelsäure ausgesetzt, zerfließt die Rufigallussäure zu einem violett gefärbten dicken Brei, aus welchem auf Wasserzusatz die Säure unverändert wieder gewonnen wird. — Ich habe auch versucht, durch Erwärmen der Rufigallussäure mit Schwefelsäureoxychlorid im Was-

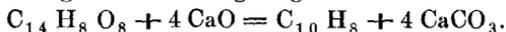
¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 981.

serbade eine Sulfosäure zu erhalten, allein ebenfalls ohne das gewünschte Ziel zu erreichen.

Bei der Einwirkung von Brom oder Phosphorpentachlorid unter mannigfaltig abgeänderten Bedingungen erfährt die Rufigallussäure zwar mehr oder weniger tiefgreifende Veränderungen, allein die gebildeten Körper liessen sich von der unverändert gebliebenen Rufigallussäure nicht trennen, auch wurden keine irgend wie fassbaren Producte beobachtet, welche zur Fortsetzung dieser Versuche eingeladen hätten.

Destillation der Rufigallussäure mit Kalk oder Baryt.

Wird Rufigallussäure mit Kalk oder Baryt in einer kleinen Retorte der trocknen Destillation unterworfen, so entweicht zuerst ein farbloses, entzündbares und geruchloses Gas, dann tritt der Geruch nach Naphtalin auf und in dem Retortenbalse setzen sich kleine farblose Blättchen an, aber leider in so kleiner Menge, dass ich nicht im Stande war, dieselben in unzweifelhafter Weise mit dem Naphtalin zu identificiren; die Bildung von Naphtalin ist jedoch sehr wahrscheinlich, wie folgende Gleichung zeigt:



Der grösste Theil der Rufigallussäure wird bei der Destillation verkohlt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

In der bereits citirten Mittheilung ist eines neuen Acetylderivates der Rufigallussäure gedacht worden, dessen Eigenschaften von denen der schon früher von H. Schiff erhaltenen Verbindung wesentlich abzuweichen scheinen. — Zur Darstellung des Acetylderivates kochte ich nach H. Schiff's Vorgang die Rufigallussäure mit Essigsäureanhydrid, wobei ein aus heissem Eisessig in schönen, gelben Nadeln krystallisirender Körper entsteht. Diese Verbindung wurde nun in Röhren mit Eisessig eingeschlossen und 2 Stunden auf 180°—190° erhitzt; nach Verlauf dieser Zeit sind die Röhren mit kleinen gelben Nadeln erfüllt, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig rein erhalten werden.

Ich habe mir viel Mühe gegeben, die wahre Zusammensetzung dieser Acetylverbindung festzustellen. — Hr. Schiff betrachtet das von ihm dargestellte Product als eine vierfach acetylrte Rufigallussäure; er stützt seine Ansicht, da die Anzahl der in eine Verbindung eintretenden Acetylgruppen sich durch die Elementaranalyse nicht ermitteln lässt, auf die Bestimmungen der aus der Verbindung mittelst Magnesia abscheidbaren Essigsäure. — Es wurde versucht, in der von mir dargestellten Acetylverbindung die Zahl der Acetylgruppen mit Hülfe dieses Verfahrens festzustellen; allein ich war nicht

im Stande, übereinstimmende Zahlen zu erhalten. — Nicht befriedigender war das Ergebniss, als man die Acetylverbindung durch Schwefelsäure zersetzte und die durch Kochen verflüchtigte Essigsäure mittelst Bariumcarbonat zu bestimmen versuchte. — Obwohl, wie bereits bemerkt, die von mir angestellten Analysen ein übereinstimmendes Resultat nicht geliefert haben, so deuten die Ergebnisse derselben gleichwohl mit einiger Wahrscheinlichkeit auf den Eintritt von 6 Acetylgruppen in das Molecül der Rufigallussäure hin. — Weitere Versuche sind indessen nöthig, um diese Frage zu einer endgültigen Entscheidung zu bringen.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von weissem Phosphor.

In der oben citirten Mittheilung ist bereits eines Reductionsproductes gedacht worden, welches aus der Rufigallussäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von weissem Phosphor erhalten wurde. Erst in letzter Zeit bin ich im Stande gewesen, das Studium dieses Körpers wieder aufzunehmen.

Zunächst mag hier darauf hingewiesen werden, dass mittlerweile die Reductionsproducte der Rufigallussäure auch von anderer Seite und zwar mit bemerkenswerthem Erfolge erforscht worden sind. — Nach Beobachtungen von Widmann ¹⁾ verwandelt sich die Rufigallussäure bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Alizarin.

Ich habe diesen schönen Versuch wiederholt und kann die von dem genannten Chemiker gemachten Angaben in jeder Beziehung bestätigen. — Obwohl nur in kleinem Maassstabe arbeitend, habe ich hinreichende Mengen von Alizarin erhalten, um die Bildung dieses Körpers in unzweifelhafter Weise constatiren zu können.

Das Natriumamalgam kann nicht durch Zinn und Salzsäure oder durch Zink und Schwefelsäure ersetzt werden; die Rufigallussäure bleibt bei der Behandlung mit diesen Agentien vollkommen unverändert.

Auch die mit Jodwasserstoffsäure angestellten Versuche waren in der Hoffnung unternommen, die Rufigallussäure zu bereits bekannten Derivaten des Anthracens zu reduciren. Allein diese Hoffnung ist ebensowenig jetzt, wie früher in Erfüllung gegangen.

Als die Rufigallussäure mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (1.96 sp. Gew.) und etwas weissem Phosphor in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150—180° erhitzt wurde, erhielt ich nur harzige Producte aus denen chemisch fassbare Verbindungen sich nicht isoliren liessen. — Der Versuch wurde nun in der Weise wiederholt, dass allmählig bis

¹⁾ Bull, Soc. chem. XXIV, 359.

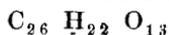
zum Siedepunkt der Jodwasserstoffsäure erhitzt wurde. — Binnen 1—2 Stunden hatte sich die braunrothe Masse in eine gelbe verwandelt, deren Farbe auch durch längeres Kochen nicht weiter verändert wurde. — In dem Rückflusskühler hatten sich rechteckige Krystalle von Jodphosphonium angesetzt. — Die breiige, gelbe Masse wurde in viel Wasser vertheilt und das Lösliche von dem Unlöslichen durch sorgfältiges Auswaschen getrennt. Der so erhaltene neue Körper bildet kleine mikroskopische Nadelchen; dem unbewaffneten Auge erscheint er als ein gelbes, fein krystallinisches Pulver. — Um ihn rein zu erhalten, versuchte ich denselben umzukrystallisiren; leider löst er sich indessen in keinem der bekannten Lösungsmitteln ohne Zersetzung auf. — Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit grünlichblauer Farbe, auf Zusatz von Wasser zu der Lösung fallen grünlichgelbe Flocken, wahrscheinlich des unzersetzten Körpers aus, beim weiteren Erhitzen mit Schwefelsäure schlägt die Farbe in Blau, dann in Violett um. — Bei der Behandlung mit concentrirter sowohl wie verdünnter Salpetersäure verwandelt sich der Körper in Oxalsäure. — In Wasser suspendirt und mit Natriumamalgam in Berührung, löst er sich nach und nach mit rother Farbe auf. — Mit Zinkstaub destillirt liefert er Anthracen, welches durch die Bestimmung des Schmelzpunktes (213°) und mittelst der Pikrinsäureverbindung identificirt wurde. — Wird die Substanz in Alkohol oder Eisessig suspendirt und alsdann Brom tropfenweise zugesetzt, so löst sie sich vollkommen auf und die rothbraune Lösung liefert auf Zusatz von Wasser gelbe Flocken, die sich sehr schnell an der Luft bräunen. — Alle diese Körper eignen sich nicht für die Analyse.

Ein befriedigenderes Resultat wurde gewonnen, als das Reductionsproduct mit Essigsäureanhydrid gekocht wurde; auf diesem Wege erhält man eine krystallinische Verbindung, welche bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig in kleinen grünlichgelben Nadeln anschoss. — Die Eisessiglösung zeigt eine prachtvoll blaue Fluorescenz selbst in der verdünntesten Lösung. — Schwefelsäure löst die Verbindung anfangs mit grüner, dann mit blauer Farbe, Natronlauge mit grüner, dann mit brauner Farbe auf; Wasser fällt aus beiden Lösungen dunkelgefärbte Flocken aus.

Bei den Analysen gab die aus Eisessig auskrystallisirte Verbindung folgende Zahlen:

	I	II	III
C	57.61 pCt.	57.89 pCt.	57.68 pCt.
H	4.30 „	4.57 „	4.44 „

Von den verschiedenen Formeln, welche sich aus diesen Zahlen berechnen lassen, scheint nur der Ausdruck



Wahrscheinlichkeit für sich zu haben. — Dieser Ausdruck verlangt

C 57.56 pCt.

H 4.06 „

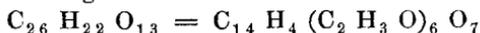
Da die Analyse sowohl für den Kohlenstoff, als auch für den Wasserstoff etwas zu hohe Zahlen geliefert hatte, so wurde die Substanz von Neuem dargestellt.

Bei der Reduction der Rufigallussäure mit Jodwasserstoffsäure und weissen Phosphor erhielt ich diesmal ein dem Aussehen nach viel reineres Product als früher, welches durch methodisches Schlämmen noch weiter gereinigt wurde. — Das reinste Product wurde alsdann in die Acetylverbindung verwandelt, welche diesmal schon nach dem zweiten Umkrystallisiren aus Eisessig in schön hellgelben kleinen Nadeln auskrystallisirte.

Die mit dieser reineren Substanz angestellten Analysen bestätigen nun in unzweideutiger Weise die so eben gegebene Formel:

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C ₂₆	312	57.56	57.42	57.29	57.38
H ₂₂	22	4.05	4.25	4.34	4.28
O ₁₃	208	38.39	—	—	
	542	100.00			

Die Formel C₂₆ H₂₂ O₁₃ scheint einer einfachen Deutung fähig zu sein. Bereits oben hab' ich darauf hingewiesen, dass meine Versuche über die Acetylrung der Rufigallussäure den Eintritt von 6 Acetylgruppen in diese Säure allerdings nicht bewiesen, aber doch wahrscheinlich gemacht haben. — Nehmen wir an, dass auch dem Reductionsproduct die Fähigkeit beiwohnt noch 6 Acetylgruppen aufzunehmen, so würde die obige Formel folgende Gestalt annehmen:



und dem direct durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure aus der Rufigallussäure entstehenden Producte würde die Formel: C₁₄ H₁₀ O₇ zukommen. —

Dass dem wirklich so sei, musste indessen noch durch den Versuch festgestellt werden. — Zu dem Ende wurde das möglichst gereinigte Product — dieselbe Substanz, welche zur Darstellung der mit gutem Erfolge analysirten Acetylverbindung angewandt worden war — der Analyse unterworfen.

Die gewonnenen Zahlen stimmen in der That so nahe mit den von der Theorie verlangten überein, als dies bei der Untersuchung eines Körpers, dessen Reinigung so grosse Schwierigkeiten bietet, überhaupt erwartet werden kann.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe

	Theorie		Versuch	
	I	II	I	II
C ₁₄	168	57.93	57.79	57.68
H ₁₀	10	3.44	3.73	3.64
O ₇	112	38.63	—	—
	290	100.00		

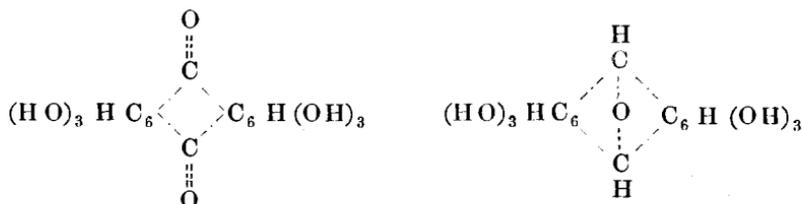
Bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die Rufigallussäure ist also 1 Atom Sauerstoff entfernt worden, während 2 Atome Wasserstoff eingetreten sind.

Rufigallussäure C₁₄ H₈ O₈.

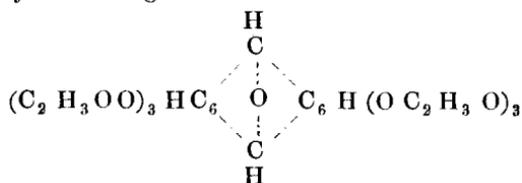
Reductionsproduct C₁₄ H₁₀ O₇.

Zwischen beiden Körpern waltet also der Formel nach das Verhältniss ob, wie zwischen Säure und Alkohol. —

Denkt man sich die Rufigallussäure als aus 2 dreifach hydroxylierten Benzolkernen gebildet, welche durch zwei CO-Gruppen vereint sind, so könnte man die Säure oder das Reductionsproduct durch folgende Formeln darstellen.



und die Acetylverbindung würde



sein.

Es darf jedoch schliesslich nicht unerwähnt bleiben, dass die Annahme von 6 Acetylgruppen in der mit Essigsäure behandelten reducirten Rufigallussäure sich wesentlich auf die Annahme stützt, dass das Molecül der Rufigallussäure fähig ist, bis zu 6 Acetylgruppen aufzunehmen.

Die Zahl der Acetylgruppen in dem Reductionsproduct lässt sich durch die Elementaranalyse des Reductionsproductes ebensowenig mit Sicherheit feststellen, als in der Rufigallussäure selbst; was sich aus folgender Vergleichung ergibt:

Reductionsproduct

6 fach acetyliert	4 fach acetyliert
$C_{26} H_{22} O_{13}$	$C_{22} H_{18} O_{11}$
C = 57.56	57.64
H = 4.05	3.93

Es wird daher zum befriedigenden Abschluss dieser Untersuchung darauf ankommen, eine zuverlässige Methode der Acetylbestimmung auszubilden. —

Ich beabsichtigte, statt des Essigsäureradicals das Radical der Monochloressigsäure in die Rufigallussäure einzuführen und zu dem Ende Chloracetylchlorid oder das allerdings erst noch darzustellende Chloressigsäureanhydrid auf die Rufigallussäure einwirken zu lassen. — Die Chlorbestimmung würde in diesem Falle über die Zahl der absorbirten Acetylmolecüle Aufschluss gegeben haben. — Nach den bisher angestellten Versuchen erfolgt indessen die Bildung dieser Chloracetylderivate keineswegs mit derselben Leichtigkeit, mit welcher die normalen Acetylderivate erhalten werden.

336. B. Proskauer und Eug. Sell: Ueber die Einwirkung von Brom auf Phenylsenföf.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXCIV.)

Schon früher¹⁾ ist die Einwirkung des Chlors auf Phenylsenföf studirt worden. — Es bildet sich Chlorschwefel und Isocyanphenylchlorid, das sich durch seine grosse Reactionsfähigkeit auszeichnet.

Brom verhält sich gegen Phenylsenföf ganz anders wie Chlor.

Versetzt man mit dem dreifachen Volum Chloroform verdünntes Phenylsenföf mit einer gleichen Gewichtsmenge ebenfalls mit drei Volumen Chloroform verdünnten Broms, so zeigt die statthabende Wärmeentbindung sogleich das Eintreten einer Reaction an, als deren Product nach mehreren Stunden eine tief orangerothgefärbte, krystallinische Masse zum Vorschein kommt.

Diese ist in Chloroform nur sehr schwer löslich und wird von Wasser, Alkohol, Eisessig schnell zersetzt, so dass von dem Umkrystallisiren des Körpers Abstand genommen werden musste. Nichtsdestoweniger haben wir die sorgfältig mit Chloroform ausgewaschene Masse nach dem Trocknen unter der Luftpumpe in drei verschiedenen Darstellungen analysirt.

¹⁾ Sell, diese Berichte VI, 322 und Sell und Zierold, diese Berichte VII, 1228.