

376. A. W. Hofmann: Ueber Farbakkömmlinge der Pyrogallussäure-Aether.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCLXXVIII.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Die bemerkenswerthen Umbildungen der secundären Pyrogallussäure-Aether unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln, über welche ich der Gesellschaft vor einigen Monaten berichtet habe, sind Veranlassung gewesen, die Aether der Methylreihe in etwas grösserer Menge aus dem Buchenholztheer darzustellen, um sie einem eingehenderen Studium zu unterwerfen.

Gleich die ersten Versuche haben zu Ergebnissen geführt, welche für diese Verbindungen ein neues Interesse in Aussicht stellen.

Die secundären Aether der Pyrogallussäure stehen, da sie noch eine intacte Hydroxylgruppe enthalten, in ihrem chemischen Charakter dem Phenol sehr nahe, und es war daher angezeigt, einige der zahlreichen Umbildungsprocesse des Phenols, welche die Forschung in den letzten Jahren kennen gelehrt hat, auf diese Körper anzuwenden. Der Versuch hat gezeigt, dass man in der Mehrzahl von Fällen die von der Theorie angedeuteten Erscheinungen beobachtet.

Chloroform und Kohlenstoffchlorid, deren Wirkung auf Phenol im hiesigen Laboratorium während der letzten Jahre nach so vielen Richtungen hin studirt worden ist, versagen auch den Pyrogallussäureäthern gegenüber ihre Dienste nicht. Es bilden sich ohne grosse Schwierigkeit die Aldehyde und Säuren, deren Erzeugung man voraussetzen durfte. Bei der Einwirkung dieser Agentien auf die secundären Aether in Gegenwart von Alkalien wurden aber mehrfach Farbreactionen beobachtet, welche Veranlassung waren, dass man das ursprüngliche Ziel der Untersuchung für einen Augenblick aus dem Gesichte verlor, um diesen Erscheinungen nachzuspüren.

Allein weder mit Chloroform noch mit Tetrachlorkohlenstoff konnten constante Resultate gewonnen werden. Obwohl man die Aether — in der Regel wurde der noch flüssige Dimethyläther, wie man ihn durch fractionirte Destillation aus dem Buchenholztheeröl gewinnt, angewendet — mit Natriumhydroxyd und Chloroform oder Chlorkohlenstoff in verschiedenen Verhältnissen mischte und die Mischung für sich oder in Gegenwart von Alkohol bei allmählich steigenden Temperaturen digerirte, so liessen sich doch die Farberscheinungen nicht mit Sicherheit hervorbringen. Ueberdiess war, wenn sie wirklich eintraten, die Menge der gefärbten Materie, welche sich gebildet hatte, stets eine minimale.

Ganz anders gestalteten sich die Verhältnisse, als man statt des Chloroforms und Kohlenstofftetrachlorids den krystallinischen, soge-

nannten Sesquichlorkohlenstoff (C_2Cl_6) in Anwendung brachte. Wenn man den Dimethyläther mit soviel alkoholischer Kalilösung versetzt, als zur Bildung seines Kalisalzes erforderlich ist, alsdann Sesquichlorkohlenstoff in solcher Menge hinzufügt, dass das darin vorhandene Chlor genau zur Umwandlung des angewandten Kaliumhydrats in Chlorkalium ausreicht, und das Gemisch 6—8 Stunden auf 120 — 130° erhitzt, so nimmt die Flüssigkeit eine tief indigoblaue Farbe an. Oder aber man bereitet sich die krystallinische Natriumverbindung des Dimethyläthers und mischt diese trocken in ähnlichem Verhältniss mit Sesquichlorkohlenstoff. Beim Erhitzen einer kleinen Menge dieser Mischung in einer Proberöhre über der Gaslampe erscheint alsbald durch die ganze Masse hindurch eine prachtvoll blaue Färbung. In dieser Weise ausgeführt gestaltet sich die Reaction zu einem hübschen Vorlesungsversuche. Da jedoch der Sesquichlorkohlenstoff leicht flüchtig ist und sich daher beim Erhitzen in einem offenen Gefässe theilweise der Wechselwirkung entzieht, so ist es besser, zumal wenn man mit grösseren Mengen arbeitet, die Mischung in Digestionsröhren zu bringen, welche man nach dem Zuschmelzen in einem Luftbade bis auf etwa 160 — 170° erhitzt. In zwei Stunden ist die Operation beendigt.

Der gebildete blaue Körper ist derselbe, ob man nach der einen oder der anderen Methode operirt hat. Die Verarbeitung der Rohproducte geschieht stets in der nämlichen Weise; nur empfiehlt es sich, die nach dem ersten Verfahren erhaltene Flüssigkeit zunächst durch Abdampfen vom Alkohol zu befreien. Man erhält alsdann einen blauen Rückstand, welcher mit dem auf dem zweiten Wege gewonnenen übereinstimmt. Man löst denselben in Wasser, filtrirt von etwa noch vorhandenem Sesquichlorkohlenstoff ab und versetzt die Flüssigkeit mit Salzsäure. Augenblicklich verschwindet die blaue Farbe, welche in Lichtrosenroth, und, wenn ein Ueberschuss von Säure angewendet wurde, in Carmoisin übergeht. Man vermeidet indessen einen Ueberschuss von Säure und lässt die Flüssigkeit einige Stunden stehen; nach Verlauf dieser Zeit haben sich bei hinreichender Concentration braungelbe Nadeln — oft mit Kaliumchlorid gemengt — ausgeschieden. Diese Krystalle, die Säure des blauen Kaliumsalzes, werden durch Abspülen mit Wasser von anhängendem Chlorkalium befreit, getrocknet und in siedendem, absolutem Alkohol gelöst. Sie lösen sich darin mit brauner Farbe, indessen ziemlich schwierig. Aus der siedenden Lösung scheiden sich beim Erkalten nur langsam Krystalle aus; wird aber die erkaltete alkoholische Flüssigkeit mit einem grossen Ueberschuss — etwa dem doppelten Volum — Aether versetzt, so krystallisiren nach einiger Zeit lange, haarfeine Nadeln von orangegelber Farbe aus. Die so gewonnenen Krystalle hinterlassen bei dem Verbrennen auf dem Platinblech keinen mineralischen Rückstand. Die Fällung der alkoholischen

Lösung mit Aether liefert den Körper alsbald sehr rein; es bleibt aber eine erhebliche Menge gelöst, die man minder rein durch Verdampfen erhält. Bei 100° erleiden die Krystalle keine Veränderung; auf 200° erhitzt, zeigen sie unter partialer Schmelzung beginnende Zersetzung, indem sich ein blaues Sublimat bildet.

Die orangegelben Krystalle lösen sich ziemlich leicht in Eisessig; die Lösung hat eine braune Farbe, auf Zusatz von Alkohol scheidet sich ein Theil der Krystalle unverändert wieder aus. In verdünnten fixen Alkalien lösen sie sich mit derselben schön blauen, leicht ins Violette spielenden Farbe, welche schon bei der Bildung des Körpers beobachtet wurde. Gegen Ammoniak verhalten sie sich ähnlich; die Lösung zeigt einen noch entschiedeneren Stich ins Violette. Die gelben Krystalle haben den Charakter einer schwachen Säure, welche blaue Salze bildet. Solche Salze sind in den blauen Lösungen der Säure in verdünnten Alkalien enthalten. Versetzt man diese Lösungen mit einem Ueberschuss von Alkali oder Alkalisalz, so werden die Salze in blauen Flocken niedergeschlagen, welche in einer farblosen Flüssigkeit schwimmen. Auf Zusatz von Wasser gehen sie wieder in Lösung über. Versetzt man die wässrige Lösung der Salze mit einem Ueberschuss von Mineralsäure, so löst sich die ausgeschiedene Säure alsbald mit schön carmoisinrother Farbe auf. Dasselbe Verhalten zeigt die bereits ausgeschiedene Säure. Die rothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erhitzen blau; die Farbe verändert sich nicht beim Erkalten, geht aber auf Zusatz von Wasser wieder in Roth über.

Wenn man diese Erscheinungen in ihrer Gesammtheit auffasst, so kann man nicht zweifeln, dass die hier vorliegenden Körper dieselben sind, welche Hr. Liebermann ¹⁾ vor einigen Jahren in Händen gehabt hat, und dass namentlich die gelbe Säure identisch ist mit dem Körper, welchen er aus einem von Hrn. A. Grätzel aus dem Buchenholztheeröl bereiteten blauen Farbstoff dargestellt und mit dem Namen Eupitton bezeichnet hat.

Bekanntlich hat Reichenbach ²⁾ schon vor nahezu einem halben Jahrhundert im Laufe seiner bewundernswerthen Untersuchungen über den Buchenholztheer auf die Bildung einer blauen Materie aus demselben aufmerksam gemacht, welche er mit dem Namen Pitakall bezeichnet hat. Diese Substanz war nahezu in Vergessenheit gerathen, bis sie in jüngster Zeit von Hrn. A. Grätzel bei der technischen Bearbeitung des Buchenholztheeröls wieder erhalten, man könnte fast sagen, neu entdeckt worden ist. Indem Hr. Liebermann die Essigsäurelösung des von Hrn. Grätzel dargestellten Rohpitakalls — welches indessen neben dem Reichenbach'schen Pitakall noch andere Substanzen

¹⁾ Liebermann, Ueber das Pitakall. Diese Berichte IX, 334.

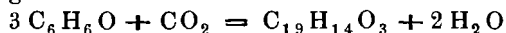
²⁾ Reichenbach, Schweigg. Journ. für Chem. und Phys. LXVIII, 1.

enthält — mit Bleiacetat fällt und das gebildete Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gelang es ihm, den gelben, blaue Salze bildenden Körper zu isoliren. Man ist naturgemäss geneigt, die blauen Salze des Eupittons als die von Reichenbach mit dem Namen Pitakall bezeichnete Materie anzusprechen, obwohl eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften dieser Salze mit den von Reichenbach ¹⁾ dem Pitakall beigelegten einige Zweifel in dieser Beziehung vielleicht nicht völlig ausschliesst.

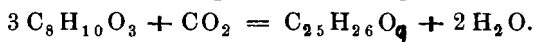
Dass indessen die aus dem Dimethylpyrogallensäureäther gewonnene Materie mit der von Hrn. Liebermann aus dem sogenannten Pitakall abgeschiedenen identisch ist, kann nach einer sorgfältigen Vergleichung der Eigenschaften beider nicht bezweifelt werden. Proben von Eupitton, die ich einerseits Hrn. Liebermann, andererseits Hrn. Grätzel verdanke, stimmen in jeder Beziehung mit der von mir erhaltenen Substanz überein.

Ueber die chemische Natur der gelben Säure ist bis jetzt eine bestimmte Ansicht nicht ausgesprochen worden. Hr. Liebermann hat dieselbe zwar analysirt, aber aus den Kohlenstoff- und Wasserstoffprocenten, welche er mittheilt, keine Formel berechnet, weil er von der Fortsetzung der Versuche weitere Anhaltspunkte für die Aufstellung derselben erwartete.

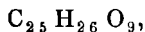
Solche Anhaltspunkte scheinen nun in der That in der von mir beobachteten Bildungsweise des Körpers gegeben. Es ist bekannt, dass der Sesquichlorkohlenstoff bei der Einwirkung der Alkalien in Oxalsäure übergeht, und der Gedanke musste daher unwillkürlich an der von den HHrn. Kolbe und Schmitt entdeckten Umwandlung des Phenols in Rosolsäure haften. Nach den neuesten Untersuchungen darf man wohl die Bildung der Rosolsäure: *par excellence* als nach der Gleichung:



erfolgt gelten lassen. Nimmt man an, dass der Dimethylpyrogallensäureäther eine ähnliche Umwandlung erleidet, so bilden sich die gelben Krystalle nach der folgenden Gleichung:



Nun entsprechen in der That die vor zwei Jahren von Hrn. Liebermann veröffentlichten Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente, die durch meine Analyse bestätigt werden, genau der aus der obigen Gleichung fliessenden Formel:



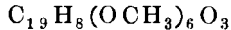
wie folgende Zusammenstellung zeigt:

¹⁾ Reichenbach Schweigg. Journ. für Chem. und Phys. LXVIII, 1.

	Theorie		Versuch	
			Liebermann	Hofmann
C ₂₅	300	63.83	63.6	63.4
H ₂₆	26	5.53	5.6	5.7
O ₉	144	30.64	—	—
	470	100.00.		

Es wäre wünschenswerth gewesen, diese Formel durch die Analyse einiger Salze zu controliren, allein die Salze sind im Ganzen wenig für die Analyse geeignet; nur ein einziges Mal ist es mir gelungen, ein schön krystallisirtes Natriumsalz darzustellen.

Nach der oben gegebenen Formel könnte man die Eupittonsäure als eine sechsfach methoxylirte Rosolsäure, als:



auffassen.

Es schien von einigem Interesse, zu versuchen, ob man aus der Verbindung die Methylgruppen in ähnlicher Weise eliminiren könne, wie aus dem Methyläther der Pyrogallussäure. Zu dem Ende wurde die Säure mit Salzsäure in geschlossenem Rohr bei 100° digerirt. Der Körper zerfällt bei dieser Temperatur in der That unter Bildung von Chlormethyl, aber statt einer sechsfach hydroxylirten Säure, die sich hätte bilden können, wurde als Product einer tiefergehenden Zersetzung Pyrogallussäure erhalten.

Erfolgreicher sind in einer anderen Richtung angestellte Versuche gewesen. Die Umwandlung der Rosolsäure in Rosanilin durch die Einwirkung des Ammoniaks bei hoher Temperatur schien einen Versuch anzudeuten, durch welchen Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Rosolsäurenatur der Eupittonsäure gewonnen werden konnten. War die Eupittonsäure eine Rosolsäure, so liess sich hoffen, dass sie mit Ammoniak in eine dem Rosanilin ähnliche Base übergehen werde.

Diese Hoffnung ist denn auch in Erfüllung gegangen. Setzt man eine Lösung von Eupittonsäure in alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden lang einer Temperatur von 160—170° aus, so findet man beim Erkalten, dass die tiefblaue Farbe der Lösung verschwunden ist, und in der nur schwach braungefärbten Flüssigkeit haben sich in reichlicher Menge prachtvoll, breite Nadeln, oft von Zolllänge abgesetzt, welche, wenn man die Flüssigkeit abgiesst, vollkommen weiss sind, an der Luft aber bald eine geringe Färbung annehmen. Die Ausbeute ist eine nahezu quantitative; es entstehen keine Nebenproducte, und da die Nadeln in kaltem Alkohol sehr schwer löslich sind, so enthält auch die Mutterlauge nur äusserst geringe Mengen derselben. Der neue Körper ist eine bestimmt ausgesprochene Base, welche sich in Säuren mit Leichtigkeit löst und aus diesen Lösungen durch Ammoniak oder fixe Alkalien wieder ausgefällt wird. Die Lösungen der Base in concentrirten Säuren sind

gelbroth gefärbt; beim Verdünnen nehmen sie eine blaue Farbe an. Von prachtvoll tief blauer Farbe ist die Lösung des Acetats; dieselbe ist in hohem Grade tinctorial; sie färbt Seide und Wolle direct wie die Anilinfarben. Wird die Lösung zur Trockne verdampft, so erhält man einen Rückstand, welcher das Licht glänzend kupferroth reflectirt. Versetzt man die concentrirte Lösung des Acetats mit Ammoniak oder Natronhydrat, so wird die Base in Gestalt hellvioletter Flocken gefällt. Hat man aber die Lösung des Salzes stark mit Wasser verdünnt und vor dem Fällen zum Sieden erhitzt, so bleibt sie nach dem Zusatz von Ammoniak kurze Zeit klar, beim Erkalten aber scheidet sich die Base in langen, haarförmigen Krystallen aus, welche, von der schwach violett gefärbten Flüssigkeit abfiltrirt, nahezu weiss erscheinen, an der Luft aber schnell eine bläuliche Farbe annehmen. Diese Krystalle lassen sich ohne wesentliche Veränderung bei 100° trocknen, werden indessen bei dieser Temperatur noch etwas dunkler. Auf 200° erhitzt zerlegen sie sich unter Entwicklung stark ammoniakalischer Dämpfe.

Die Eigenschaften der neuen Farbbase erinnern lebhaft an die des Rosanilins. Nichtsdestoweniger konnte hier, wie verführerisch immer ein auf die frappante Analogie gestützter Schluss erschien, nur die Analyse entscheiden, ob der neue Körper in der That die von der Theorie angedeutete Zusammensetzung besitze. War dies der Fall, so musste die Bildung nach der Gleichung:

$$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_9 + 3\text{H}_3\text{N} = \text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_6, \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$$

vor sich gegangen sein.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers hat diese Auffassung auf das Erfreulichste bewahrheitet, wie aus der folgenden Zusammenstellung erhellt:

	Theorie		Versuch	
	I	II	I	II
C_{25}	300	61.85	62.01	—
H_{31}	31	6.43	6.63	—
N_3	42	8.66	—	9.02
O_9	112	23.06	—	—
	485	100.00.		

Es ist bemerkenswerth, dass die Base, gerade so wie das Rosanilin, 1 Mol. Wasser zurückhält.

Die Bildung des neuen rosanilinartigen Triamins bestätigt in willkommener Weise die Rosolsäurenatur der Eupittonsäure. Wie diese als eine sechsfach methoxylirte Rosolsäure gelten muss, so hat man die neue Base als ein sechsfach methoxylirtes Pararosanilin

$$\text{C}_{19}\text{H}_{11}(\text{OCH}_3)_6\text{N}_3, \text{H}_2\text{O}$$

anzusprechen.

Die Ergebnisse, welche im Vorstehenden niedergelegt sind, laden nach den verschiedensten Richtungen hin zum Experimentiren ein.

Zunächst wird es sich darum handeln, die Analogie des neuen Körpers mit dem Rosanilin durch das Studium einiger, den charakteristischen Rothabkömmlingen entsprechender Derivate weiter zu verfolgen; dann aber bietet es ein Interesse, andere methoxylirte Phenole, zumal die zweisäurigen, die ja ebenfalls theilweise in dem Buchenholztheeröle vorkommen, in ähnlichem Sinne wie die Pyrogallussäureäther zu erforschen. Möglich, dass diese sämtlichen Körper ihre zugehörigen Rosolsäuren, ihre zugehörigen Rosaniline besitzen.

Ja man fühlt sich versucht, noch einen Schritt weiter zu gehen und die zahlreichen bei der Einwirkung des Chloroforms und Tetrachlorkohlenstoffs auf phenolartige Substanzen beobachteten gefärbten Condensationsproducte als rosolsäureartige Körper aufzufassen. Wenn sich diese Verbindungen, welche nur schwierig zu krystallisiren scheinen, eben so leicht, wie die Eupittonsäure, in die entsprechenden Rosaniline verwandeln lassen, so ist vielleicht in der Behandlung dieser Farbstoffe mit Ammoniak ein einfaches Verfahren für ihre Untersuchung gegeben.

Noch ist es mir eine angenehme Pflicht, zu erwähnen, dass ich mich auch bei diesen Versuchen, wie bei den früheren über die Aether der Pyrogallussäure, der sachkundigen und thatkräftigen Unterstützung des Hrn. Dr. Georg Körner zu erfreuen gehabt habe; auch Hrn. Dr. Carl Schotten bin ich für werthvolle Hülfe bei dieser Untersuchung zu bestem Danke verbunden.

377. Heinrich Fischli: Zur Constitution der Dioxybenzole.
(Eingegangen am 8. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während noch vor wenigen Jahren die Meinungen der Chemiker über die Stellung der Hydroxyle im Hydrochinon, Brenzcatechin und Resorcin auseinandergingen, wird jetzt ziemlich allgemein für diese Körper die folgende Auffassung als sicher fest stehend angesehen:

1.2	1.3	1.4
Brenzcatechin	Resorcin	Hydrochinon.

Wenn nun auch diese Auffassung aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich ist, so muss doch zugegeben werden, dass sie bezüglich des Brenzcatechins und Resorcins eine unbewiesene ist, während allerdings für das Hydrochinon der Zusammenhang mit dem Paranitrophenol, dem Paraphenylendiamin und der Anissäure, und somit die 1.4-Stellung, mit aller erreichbaren Schärfe festgestellt ist. Die Uebergänge, welche das Brenzcatechin und Resorcin mit Körpern von sicher erforschter Constitution (Bromnitrobenzolen, Phenylendiaminen u. s. w.) verbinden, beruhen nämlich auf Reactionen, welche mit Hülfe