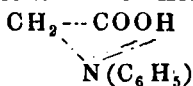


gen und immer erneutes Fractioniren der sich später abscheidenden, niedriger schmelzenden Krystallisationen wurde jedoch auch hier schliesslich ein Product erhalten, das in deutlich ausgebildeten, weissen Nadeln krystallisirt, die alsbald einen Stich ins Gelbe annehmen und einen constanten Schmelzpunkt von 99° besitzen.

In seinen Eigenschaften, bis auf die grössere Löslichkeit, gleicht es vollkommen dem oben beschriebenen Toluidinderivat der Diglycol-*p*-toluylamidsäure, ist löslich in Säuren, scheidet auf Zusatz von Basen Anilin ab und bildet Salze wie jenes, die jedoch nicht analysirt worden sind, bis auf das Anilinsalz selbst.

Dasselbe ergab aus 0.2226 g Substanz 0,1276 g Wasser und 0.5325 g Kohlensäure, entsprechend 6.37 pCt. Wasserstoff und 63.25 pCt. Kohlenstoff; der Theorie für den Körper



würden 5.96 pCt. Wasserstoff und 63.57 pCt. Kohlenstoff entsprechen.

Das Vorhandensein dieses Körpers neben Phenylglycocoll erklärt wohl die zwischen Michaelson und Lippmann's (gegen 110° l. c.) und meinen Angaben¹⁾ (126 — 127°) bestehende Differenz hinsichtlich des Schmelzpunktes.—Es dürfte übrigens kaum einem Zweifel unterliegen, dass sich auch in den Laugen anderer der zahlreich dargestellten substituirten Glycocolle complexere, von der Diglycolamidsäure sich herleitende Körper vorfinden.

246. K. Buschka: Ueber Gallein und Coerulein.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 8. Juni; vcrlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter den von Baeyer entdeckten und untersuchten Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen nimmt neuerdings das Pyrogallolphtalein oder Gallein, sowie das von demselben sich ableitende Coerulein ein grösseres Interesse in Anspruch. Baeyer wies schon in seinen ersten Veröffentlichungen über das Gallein²⁾ auf die nahen Beziehungen desselben zu den Farbstoffen des Roth- und Blaulholzes, sowie auf die grosse Färbekraft desselben und des Coeruleins hin. Beide Farbstoffe fanden seitdem Eingang in die Technik, und wird besonders das Coerulein als sehr ächter grüner Farbstoff geschätzt.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1156.

²⁾ Diese Berichte IV, 457, 555, 668.

Im Jahre 1877 veranlasste Hr. Baeyer die HHrn. Feder und Voit im hiesigen Laboratorium zu einer Untersuchung des Galleïns, und untersuchten dieselben das Verhalten des Galleïns gegenüber reducirenden Mitteln, sowie die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf dasselbe. Beide genannte Herren verliessen jedoch bald darauf wieder das Laboratorium, ohne etwas von den Ergebnissen ihrer Untersuchung zu publiciren, und hatten die Güte, als ich auf Veranlassung des Hrn. Baeyer die unterbrochene Untersuchung fortsetzte, mir die gewonnenen Resultate zur Verfügung zu stellen, wofür ich denselben hiermit meinen Dank abstatte. Die im Laufe der Untersuchungen gewonnenen Anschauungen über die Constitution des Galleïns und des Coeruleïns erlaube ich mir im Nachstehenden mitzuthemen. Das Material verdanke ich der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

Das Galleïn ist wie die übrigen Phtaleïne ein Derivat des Phtalids. Baeyer gab in seiner letzten Mittheilung über das Galleïn ¹⁾ an, dass dasselbe die Formel $C_{20}H_{14}O_8$ besitzt, bei 180° getrocknet aber Wasser verliert, und dann die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_7$ hat. Das bei 180° getrocknete Galleïn ist also wie das ihm in seinem ganzen Verhalten sehr nahe stehende Fluoresceïn ein Phtaleïnanhydrid. Indessen hat sich ergeben, dass dem Galleïn nicht die letztgenannte, sondern die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel $C_{20}H_{10}O_7$ zukommt, und dass in demselben die beiden Pyrogallolreste auch noch durch zwei Sauerstoffatome chinonartig mit einander verbunden sind, indem bei der Bildung des Galleïns gleichzeitig eine Oxydation zweier Hydroxylgruppen der beiden Pyrogallolreste stattgefunden hat.

Darnach enthält das Galleïn nur noch zwei Hydroxylgruppen, und sollte man erwarten, dass es einen Diacetyl- und Dibenzoyläther gebe. Es bildet jedoch einen Tetraacetyl- und Tetrabenzoyläther, und muss man daher annehmen, dass bei dieser Aetherbildung die Chinongruppe gleichzeitig reducirt wird. Ein Analogon hierfür bieten das Chinon und das Chloranil.

Die Angaben darüber, wie sich das Chinon gegenüber Essigsäureanhydrid verhält, widersprechen sich allerdings bisher. Saramo ²⁾ erhielt durch Behandlung von Chinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Diacetylhydrochinon; derselbe Körper sollte auch entstehen beim Erhitzen von Chinon mit Essigsäureanhydrid auf höhere Temperatur. Hesse wiederholte den letzteren Versuch ³⁾, erhielt dabei aber kein Diacetylhydrochinon. Auch ich fand, dass das Chinon von Essigsäureanhydrid selbst bei längerem Erhitzen auf hohe Temperatur

¹⁾ Diese Berichte IV, 663.

²⁾ Diese Berichte XII, 680.

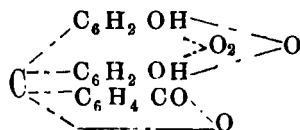
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 240.

kaum angegriffen wird, bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat jedoch in der That Diacetylhydrochinon giebt.

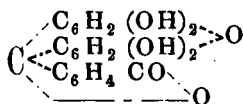
Ebenso giebt auch das Gallein beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf hohe Temperatur nur schwierig die Acetylverbindung, wird jedoch durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat leicht in dieselbe übergeführt.

Endlich erhielt Graebe¹⁾ beim Erhitzen von Chloranil mit Acetylchlorid Diacetyltetrachlorhydrochinon.

Es spricht also nichts gegen die Annahme einer Chinongruppe im Gallein, und dasselbe hat demnach die Constitution:

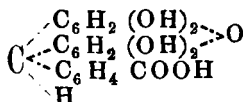


Bei Behandlung mit Kalilauge und Zinkstaub wird zunächst die Chinongruppe reducirt, und es entsteht das Hydrogallein:

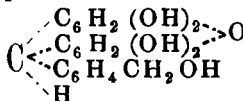


Der Tetraacetyläther des Hydrogalleins ist identisch mit dem aus dem Gallein erhaltenen Acetyläther.

Bei weiterer Reduktion entsteht das dem Phenolphthalin vollständig entsprechende Gallin:



Den Namen Gallin legte Baeyer ursprünglich dem bei Reduktion des Galleins in saurer Lösung entstehenden Körper bei; da dieser jedoch dem Phtalol entspricht und die Constitution:



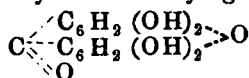
hat, so will ich denselben Gallol nennen und das erstere Gallin, um die Analogie in der Bezeichnung der Phtaleine und ihrer Derivate zu wahren.

Das Gallin giebt einen Tetraacetyläther, das Gallol einen Pentaacetyläther.

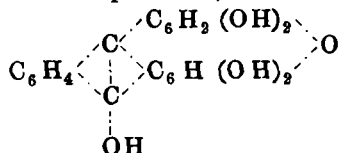
Bei der Einwirkung von Brom auf das Gallein entsteht ein Dibromgallein.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 13.

Durch Schmelzen mit Aetzkali wird das Gallein in gleicher Weise wie das Phenolphthalein gespalten und es entsteht unter Reduktion der Chinongruppe das Anhydrid eines Pyrogallolketons:

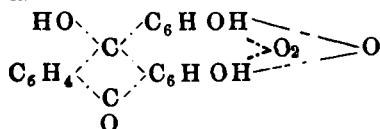


Die Bildung des Coerulins aus dem Gallin durch Behandeln des letzteren mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt auf analoge Weise, wie die Bildung des Phenolphthalidins, und hat das Coerulin die Formel:

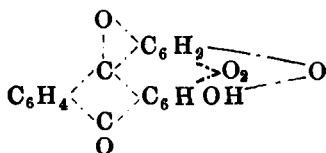


Das Coerulin giebt einen Tetraacetyläther.

Durch Oxydation geht das Coerulin in das Coerulein über. Dieses entsteht direkt beim Erhitzen des Galleins mit concentrirter Schwefelsäure. Das Coerulein enthält daher ebenfalls eine Chinongruppe. Wenn es im übrigen dem Phenolphthalein analog constituirt wäre, so müsste es darnach die Constitution:



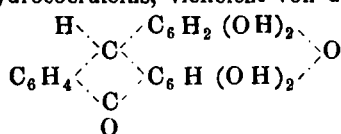
haben, und unter Reduktion der Chinongruppe beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid einen Tetraacetyläther geben. Es giebt jedoch einen rothgefärbten Triacetyläther, der durch schweflige Säure zu einer farblosen Verbindung reducirt wird. Wenn man nun nicht annehmen will, dass bei der Bildung dieses Triacetyläthers abweichend von dem Verhalten des Phenolphthaleins eine Acetylgruppe in die Hydroxylgruppe des einen mittleren Kohlenstoffatoms eingetreten, und die Chinongruppe unverändert geblieben ist; so bleibt nur die andere Möglichkeit, anzunehmen, dass bei der Bildung des Coeruleins unter Wasseraustritt zwischen dem einen Kohlenstoffatom der mittleren Kohlenstoffgruppe und dem einen Pyrogallolreste eine Sauerstoffbindung ähnlich, wie in der Rosolsäure eingetreten ist, und das Coerulein daher die Constitution:



hat. Bei der Bildung des Triacetylcoeruleins wird dann, wie bei der

Entstehung des Tetraacetyl-galleïns, die Chinongruppe reducirt, und es erklärt sich, dass der rothgefärbte Triacetyläther, der noch die rosolsäureähnliche Bindung enthält, mit schwefliger Säure sich zu einer farblosen Doppelverbindung vereinigt.

Ob die bei Reduktion des Triacetylcoeruleïns entstehende farblose Verbindung ein Triacetylcoerulin, oder das Derivat eines dem Coerulin isomeren Tetrahydrocoeruleïns, vielleicht von der Formel:



ist, muss dahingestellt bleiben. Für das letztere scheint zu sprechen, dass diese Verbindung auch in saurer Lösung sich schnell oxydirt, während Coerulin in saurer Lösung beständiger ist.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub giebt das Coeruleïn wie das Phenolphthalideïn Phenylanthracen.

Eine ausführliche Abhandlung über das Galleïn und Coeruleïn wird demnächst in den Annalen erscheinen.

München, 3. Juni 1881.

247. Ad. Claus und O. May: Ueber Azoptalsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung der Azoptalsäure wird reine Nitroptalsäure¹⁾ in verdünnter Natronlauge zur schwach alkalischen Reaction gelöst, und in diese Lösung auf 100 g der Säure das Amalgam aus 60 g Natrium und 4 kg Quecksilber unter lebhaftem Umschütteln nach und nach — zuerst in sehr kleinen Portionen und unter Abkühlen des Reaktionsgefässes — eingetragen. Im Anfang nimmt die Flüssigkeit eine immer dunkler werdende grünbraune Farbe an, die allmählig in rothbraun übergeht. Nach dem Zugeben der ganzen Amalgammenge erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbad, bis sich Gasblasen von Wasserstoff entwickeln. War eine ziemlich concentrirte Lösung zur Anwendung gekommen, so scheidet sich während der Reduktion in der Kälte ein gelbbrauner Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen

¹⁾ Die Nitroptalsäure haben wir durch Nitriren aus Phtalsäureanhydrit (May, Inaug.-Dissert., Freiburg, 1880) dargestellt. Die vollkommen reine Säure schmilzt bei 219—220° C. (uncorr.), wonach die früheren Angaben des Schmelzpunktes (zu 212—213° C.) zu berichtigen sind.