

erhalten wurde. Ihr Gewicht betrug nur 0.2 g, sie zeigte aber deutlich den an Jodoform und Phenol zugleich erinnernden Geruch, welcher den Imiden der Maleïnsäurereihe eigen ist. Auf eine Reindarstellung musste verzichtet werden, so erfolgte denn sogleich die Verseifung durch Barytwasser in gelinder Wärme, wobei sich dunkle Flocken abschieden. Aus dem Filtrat von diesen wurde der überschüssige Baryt durch Kohlendioxyd entfernt und das Filtrat vom Baryumcarbonat auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei entstand zunächst ein mit harzigen Theilchen durchsetzter Niederschlag eines Baryumsalzes. Zum Glück löste sich Letzteres allein beim Erkalten wieder auf, und die filtrirte Lösung schied jetzt bei erneutem Erhitzen das Salz in ganz charakteristischen Krystallen ab. Es waren Geschiebe von Blättchen, genau analog dem Baryumsalz der Methyläthylmaleïnsäure geformt. Die Gesamtausbeute kam zur Analyse.

0.059 g Sbst. verloren 0.0032 g H₂O bei 115° und gaben 0.0425 g BaSO₄.

C₈H₁₀O₄Ba + H₂O. Ber. H₂O 5.54. Gef. H₂O 5.42.

C₈H₁₀O₄Ba. Ber. Ba 44.7. Gef. Ba 44.8.

Danach besteht kein Zweifel, dass die Oxydation des Hämopyrrols über ein Imid zu einer substituïrten Maleïnsäure geführt hat. Es wird nur grösserer Mengen bedürfen, um den Beweis zu liefern, dass die erhaltene Säure, resp. deren Anhydrid C₈H₁₀O₃, mit dem erwarteten Methyl-*n*-propylmaleïnsäureanhydrid identisch ist¹⁾.

Tübingen, am 3. August 1902.

500. C. Harries: Ueber die Autoxydation des Pyrogallols.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 4. August 1902.)

Die Fähigkeit des Pyrogallols, bei Gegenwart von Alkali Sauerstoff zu absorbiren, ist allbekannt, beruht doch auf ihr seine Verwendbarkeit zur volumetrischen Luftanalyse. Es wurde angenommen, dass aus dem Pyrozellol zunächst Superoxyde entstehen, welche sich schnell unter vollständiger Zertrümmerung des Moleküls zersetzen; man verband diese Erscheinung mit dem Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd²⁾.

Berthelot³⁾ versuchte, die chemischen Veränderungen des Pyrogallols bei der Autoxydation festzustellen. Nach ihm bildet sich

¹⁾ Auch an dieser Stelle möchte ich Hrn. O. Mezger für die fleissige und geschickte Hülfe bei der Gewinnung und Charakterisirung der Hämotricarbonsäuren herzlich danken.

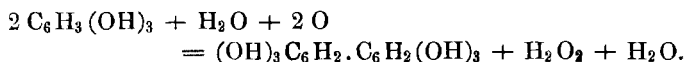
²⁾ Schoenbein. — Bach. — Vergl. Manchot, Ann. d. Chem. 314, 177 [1900].

³⁾ Compt. rend. 126, 1066, 1459 [1898].

beim Schütteln desselben mit Kalilauge und einer zur vollständigen Oxydation nicht genügenden Menge Sauerstoff ein Hydrat des Purpurogallins, $C_{20}H_{20}O_{11}$, von nicht aufgeklärter Constitution. Bei Gegenwart eines Ueberschusses von Sauerstoff entstehen andere Substanzen noch complicirter Zusammensetzung.

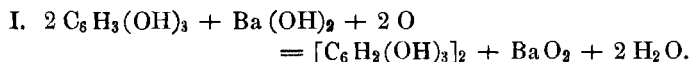
Ich habe nun bei Anwendung von Baryumhydroxyd an Stelle der Kalilauge und Luft statt reinem Sauerstoff wesentlich andere Resultate erhalten¹⁾, die den chemischen Verlauf der Autoxydation beim Pyrogallol recht einfach erscheinen lassen. Hierbei gewann ich nämlich auf leichte Weise, ohne erhebliche Mengen harziger Nebenproducte, ein Hexaoxydiphenyl, $C_{12}H_4(OH)_6$, während bei genügend langem Schütteln alles Pyrogallol verschwand.

Die Entstehung dieser Verbindung lässt sich im Sinne der Gleichung von Moritz Traube zunächst sehr glatt deuten:



Nun stellte sich aber heraus, dass in der Reactionsmasse höchstens Spuren von Wasserstoffsuperoxyd, bezw. von Baryumsuperoxyd nachzuweisen waren; es war daher wahrscheinlich, dass das Baryumsuperoxyd in statu nascendi weiter verbraucht würde. Diese Vermuthung erhielt ihre Bestätigung, als direct Pyrogallol in wässriger Lösung mit Baryumsuperoxyd zusammengebracht wurde, wobei sofort eine heftige Reaction eintrat und das Pyrogallol unter Schwarzfärbung der Lösung oxydirt wurde. Diese Beobachtung erklärt zur Genüge, warum unter den Autoxydationsproducten des Pyrogallols nur Spuren von Baryumsuperoxyd nachweisbar sind, sie zeigt aber auch weiter, warum Berthelot bei der Anwendung von Kalilauge zu complicirteren Producten gelangte. Bei seiner Versuchsanordnung entsteht jedenfalls Kaliumsuperoxyd, welches wohl eine energischere Wirkung als Baryumsuperoxyd ausüben wird.

Man kann daher die Autoxydation des Pyrogallols zunächst in zwei Gleichungen zerlegen:



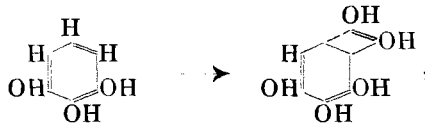
Gleichung I stellt den primären Vorgang dar, Gleichung II die Einwirkung des sich bildenden Baryumsuperoxyds auf Pyrogallol. Da nun bei diesen neben einander sich abspielenden Reactionen nur

¹⁾ Vergl. C. Harries: »Ueber die Autoxydation des Carbons«, diese Berichte 34, 2105 [1901].

ein Product entsteht, das Hexaoxydiphenyl, so ist es klar, dass beide Reactionen I und II im selben Sinne bezüglich des Endproductes vor sich gehen müssen.

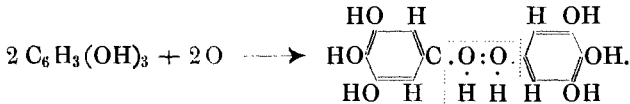
Von Engler¹⁾ und Ostwald²⁾ ist dargelegt worden, dass die Gleichung von Traube nur die Gesamtreaction eines Autoxydationsvorgangs ausdrückt, weil sie in mehreren Zwischenphasen verlaufen kann. Sie nehmen als erste Einwirkungsproducte Superoxyde an, welche unter Sauerstoffabgabe zerfallen. Da es Engler gelungen ist, in zahlreichen Fällen thatsächlich solche superoxydartigen Zwischenproducte zu isoliren, möchte ich auch beim Pyrogallol dieser Anschauung Rechnung tragen und folgern, dass zuerst ein Superoxyd entsteht; kann aber nicht verhehlen, dass die Formulirung einer solchen Verbindung schwierig ist.

Man könnte nämlich erstens annehmen, dass sich zunächst ein Superoxyd etwa folgender Constitution bildete:



welches dann einen anderen, noch unangegriffenen Theil des Pyrogallols oxydirte, wobei es selbst reducirt würde. Diese Interpretation ist aber meines Erachtens nicht zulässig, weil die Einwirkung eines solchen Superoxydes auf Pyrogallol in anderer als der von mir beobachteten Weise, nämlich analog derjenigen des Chinons stattfinden sollte. Durch die Untersuchungen von Wichelhaus³⁾ und Nietzki⁴⁾ weiss man aber, dass bei der Einwirkung von Chinon auf Pyrogallol Purpurogallin entsteht, während das Chinon zu Hydrochinon reducirt wird.

Zweitens könnte man das Superoxyd, in Anbetracht, dass sich daraus Hexaoxydiphenyl bildet, folgendermaassen formuliren:



¹⁾ Engler und Wild, diese Berichte 30, 1669 [1897]; Engler und Weissberg, diese Berichte 31, 3046 [1898]; Engler, diese Berichte 33, 1094 [1900]; Engler und Frankenstein, diese Berichte 34, 2932 [1901].

²⁾ Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 34, 248 [1901].

³⁾ Diese Berichte 5, 847 [1872].

⁴⁾ Nietzki und Steinmann, diese Berichte 20, 1278 [1887].

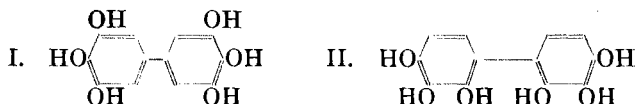
Diese Erklärung erscheint mir plausibel, doch möchte ich eine Entscheidung darüber Hrn. Geheimrath Engler überlassen.

Experimentelles. Zur Darstellung des Hexaoxydiphenyls aus Pyrogallol verfährt man am besten folgendermaassen:

Je 25 g Pyrogallol wurden in 250 ccm Wasser aufgenommen und hierzu eine Lösung von 170 g krystallinischem Baryt in 1.5 L Wasser gegeben. Darauf wird die Mischung ca. 30 Stunden auf der Maschine bei Luftzutritt geschüttelt. Es bildet sich eine grosse Menge eines graubraunen Niederschlags, während die darüber stehende Flüssigkeit hellgelb gefärbt ist und organische Producte kaum enthält. Der Niederschlag wird abgepresst, mit Wasser ausgewaschen und in noch feuchtem Zustande mit 14-procentiger Salzsäure zersetzt. Dabei scheidet sich am Boden ein graues Pulver — das Hexaoxydiphenyl — ab, welches filtrirt und getrocknet ca. 10—11 g beträgt. Das Filtrat ist zuerst durchsichtig braun, es enthält noch eine beträchtliche Menge desselben Körpers neben etwas unverändertem Pyrogallol. Um diesen Antheil des Hexaoxydiphenyls noch zu gewinnen, dampft man das Filtrat im Vacuum bis zur Trockne ein. Dabei kann man aber nicht vermeiden, dass die Flüssigkeit sich allmählich stark dunkel färbt. Es rührt dies von einer Zersetzung des sehr empfindlichen Hexaoxydiphenyls her. Der Rückstand, welcher viel Baryumchlorid enthält, wird mit heissem Alkohol so lange extrahirt, bis das Baryumchlorid weiss erscheint. Die alkoholische Lösung wird wiederum eingedampft und der schwarze Rückstand mit wenig Aether digerirt, wodurch das ätherunlösliche Hexaoxydiphenyl abgeschieden wird. Es werden so noch ca. 7 g davon erhalten. Diese Verarbeitung ist aber mühselig und lohnt sich nicht.

Das Hexaoxydiphenyl krystallisirt aus heissem Wasser beim Abkühlen in weissen Nadeln, es ist in reinem Zustande luftbeständig. Ueber 200° färbt es sich dunkel und schmilzt ganz allmählich bei höherer Temperatur unter Zersetzung. In kochendem Wasser ist die Verbindung ziemlich leicht, in kaltem weniger löslich; die Lösungen färben sich bald braun, von Alkohol und Aceton werden sie leicht, von Eisessig wenig, von Benzol garnicht aufgenommen. Mit schwach angesäuertem, wässrigem Eisenchlorid tropfenweise versetzt, färbt sich eine sehr verdünnte Lösung des Körpers in Wasser zuerst blau, dann grün, zuletzt hell rothbraun. Eisensulfat giebt eine tiefblaue Färbung. Von Kalilauge wird es mit tiefrother Farbe aufgenommen, welche bei Zusatz von viel Wasser in ein intensives Grün umschlägt. Mit Barytwasser entsteht in der wässrigen Lösung der Verbindung ein blauvioletter Niederschlag. Das Hexaoxydiphenyl reducirt beim Erwärmen alkalische Fehling'sche Flüssigkeit. Durch alkoholische Jodlösung konnte kein Chinon daraus gewonnen werden. Die genauere Con-

stitution ist noch nicht aufgeklärt. Es ist aber wahrscheinlich, dass von den beiden Möglichkeiten, welche nur für die Bildung eines Hexaoxydiphenyls aus Pyrogallol in Betracht kommen:



die Formel I vorzuziehen ist, da II dem Hexaoxydiphenyl aus Cöru-lignon zugehören scheint.

0.1996 g Sbst.: 0.4179 g CO₂, 0.0755 g H₂O. — 0.01392 g Sbst.: 0.2926 g CO₂.

C₁₂H₁₀O₆. Ber. C 57.60, H 4.00.

Gef. » 57.10, 57.33, » 4.20.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode im Landsberger-Riiber'schen Apparat.

0.2703 g Sbst.: 16.68 g Aceton. Erhöhung 0.125.

Mol.-Gew.: Ber. 250. Gef. 222.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde auf chemischem Wege controllirt, indem die neue Verbindung der Zinkstaubdestillation unterworfen wurde, hierbei konnte die Bildung von Diphenyl constatirt werden.

Zur weiteren Charakterisirung wurde das Hexaoxydiphenyl acetylirt. Zu dem Zwecke wurde es mit der 20-fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht, hierauf das Letztere abdestillirt und der feste Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Acetylproduct ist ziemlich schwer in kochendem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in farblosen, schief begrenzten Täfelchen, welche bei 162—163° schmelzen. Wahrscheinlich liegt der Hexaacetylkörper vor, da er von kalter Alkalilauge schwer aufgenommen wird. Durch die Resultate der Analyse ist dies kaum zu entscheiden. Zu bemerken ist noch, dass bei der Behandlung des Hexaoxydiphenyls mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat dasselbe Acetylproduct entsteht.

0.1520 g Sbst.: 0.3180 g CO₂, 0.0624 g H₂O.

C₂₄H₂₂O₁₂. Ber. C 57.37, H 4.38.

Gef. » 57.06, » 4.56.

Der Acetylkörper ist mit keinem der bisher bekannten analogen Verbindungen aus Hexaoxydiphenylen anderer Herkunft identisch. Besonders interessant erscheint es, dass das auf diesem Wege gewonnene Hexaoxydiphenyl verschieden von demjenigen ist, welches Liebermann¹⁾ durch Reduction von Coerulignon erhalten hat.

¹⁾ Ann. d. Chem. 169, 239 [1872].

Coerulignon wird bekanntlich aus Dimethylpyrogallol durch Oxydation mit Eisenchlorid bereitet. Das neue Product ist vielleicht identisch mit der als γ -Hexaoxydiphenyl beschriebenen Verbindung, welche aus Elagsäure von Barth und Goldschmiedt¹⁾ gewonnen wurde.

Das Hexaoxydiphenyl absorbirt wie das Pyrogallol in alkalischer Lösung begierig Sauerstoff. Ich untersuchte diese Reaction etwas näher, weil ich vermuthete, dass hierbei möglicherweise das Purpurogallin entstehen könnte. Es liess sich davon aber bisher keine Spur nachweisen. Ebenso konnte Letzteres nicht aus dem Hexaoxydiphenyl durch schwache Oxydationsmittel, wie Chinon oder salpetrige Säure, gewonnen werden. Es ist trotzdem nicht unwahrscheinlich, dass das Hexaoxydiphenyl ein Zwischenproduct bei der Bildung des Purpurogallins darstellt, nur ist vielleicht die Gegenwart von freiem Pyrogallol nothwendig.

Ich beabsichtige, noch andere Phenole, Gallussäure und auch Abkömmlinge der Zuckergruppe nach demselben Verfahren der Autoxydation zu untersuchen.

Hrn. Dr. Arthur Bibergeil, der mich bei diesen Experimenten trefflich unterstützt hat, danke ich herzlich.

501. St. Bondzyński und K. Panek: Ueber die Alloxyproteinsäure, einen normalen Harnbestandtheil.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 4. August 1902.)

Neben der von dem Einen von uns und Gottlieb im Harn gefundenen Oxyproteinsäure²⁾ wurde aus dem normalen menschlichen Harn eine ebenfalls stickstoff- und schwefelhaltige Säure erhalten, welche sowohl in der procentischen Zusammensetzung wie im chemischen Verhalten viel Aehnlichkeit mit Oxyproteinsäure zeigte, jedoch als verschieden von ihr sich erwies. Wir nennen diesen Körper Alloxyproteinsäure. Alloxyproteinsäure wurde aus dem Harn in ähnlicher Weise wie Oxyproteinsäure erhalten. 20 L Harn wurden zu dem Zwecke mit Barythydrat bis zur Ausfällung der Schwefelsäure und darauf mit Kalkhydrat versetzt. Das Filtrat wurde zur Ausfällung des Ueberschusses von Erdalkalien mit Kohlensäure gesättigt und, ohne von den Erdalkalicarbonaten zu filtriren, bis zu einem dünnen Syrup eingeengt; dann wurde filtrirt, der grössere Theil des Kochsalzes

¹⁾ Barth und Goldschmiedt, diese Berichte 12, 1249 [1879].

²⁾ St. Bondzyński und R. Gottlieb: Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1897, No. 33.