

schaffen kann, ist nach dem Mitgetheilten selbstverständlich. Zur Verdrängung der Luft und Erzielung des Kathodenvacuums kommen nach meinen Erfahrungen auch noch andere Gase oder Dämpfe, wie Sauerstoff oder Wasserdampf unter dem verminderten Druck der Wasserstrahlpumpe, in Betracht.

An Mitteln zur Erzeugung eines sehr guten Vacuums mit länger bekannten Hilfsmitteln ist sonach kein Mangel, und man wird im Falle des Bedarfs je nach Umständen das eine oder das andere derselben bevorzugen können.

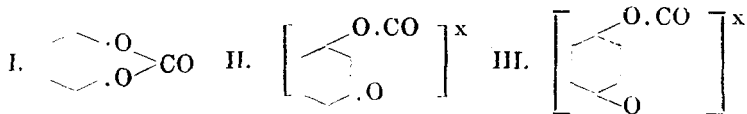
Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

19. A. Einhorn, J. Cobliner und H. Pfeiffer:  
Ueber das Pyrogallol.

[Mitth. aus dem Labor. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München von A. Einhorn.]

(Eingegangen am 24. December 1903.)

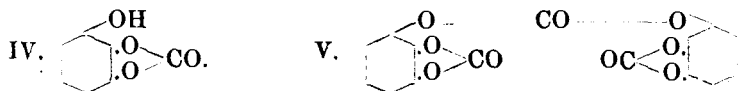
Das Studium der Carbonate der Phenole hat sich bisher nur auf die ein- und zwei-werthigen Phenole erstreckt und zu dem Resultat geführt, dass die einwerthigen Phenole ausschliesslich Carbonate der Formel  $\text{CO} \begin{matrix} \text{OR} \\ \text{OR} \end{matrix}$ , die zweiwerthigen hingegen bei Ortho-Stellung der Hydroxylgruppen monomolekulare innere Carbonate I, bei Meta- und Para-Stellung aber polymolekulare Carbonate II und III bilden<sup>1)</sup>. Es hat sich namentlich beim Studium des Pyrogallols nun auch gezeigt,



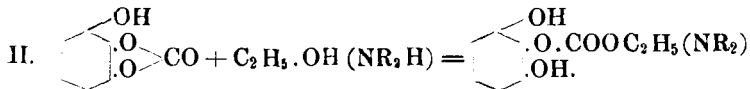
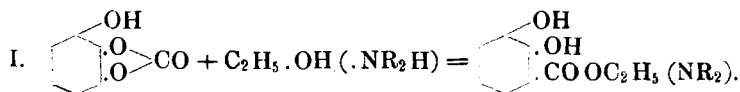
dass die Trioxybenzole befähigt sind, Carbonate zu liefern. Während die Theorie zwar die Existenz einer ganzen Reihe von Pyrogallolcarbonaten möglich erscheinen lässt, ist es uns indessen bisher bei der Einwirkung von Phosgen auf Pyrogallol nur gelungen, zwei derselben darzustellen, nämlich das innere Pyrogallolcarbonat IV, welches in der Folge kurzweg als Pyrogallolcarbonat bezeichnet werden

<sup>1)</sup> Vergl. A. Einhorn, Ann. d. Chem. 300, 135.

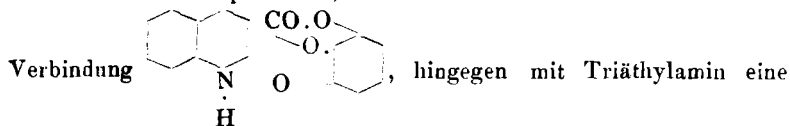
soll, und das Carbonat dieser Verbindung, das Dipyrogalloltricarbonat V.



Das Pyrogallolcarbonat, welches einen süßen Geschmack besitzt, zeigt, wie zu erwarten, in seinem chemischen Verhalten sehr grosse Uebereinstimmung mit dem Brenzcatechincarbonat Bender's; wie dieses wird es bei der Einwirkung von Alkoholen, sowie primären und secundären Basen, z. B. Diäthylamin, Piperidin, Anilin und *p*-Phenetidin, aufgespalten, und es entstehen Pyrogallolmonokohlensäure-Ester resp. Amide. Bei dieser Reaction hätte die Sprengung des Fünfrings, gemäss den folgenden Formeln, an zwei Stellen erfolgen können.



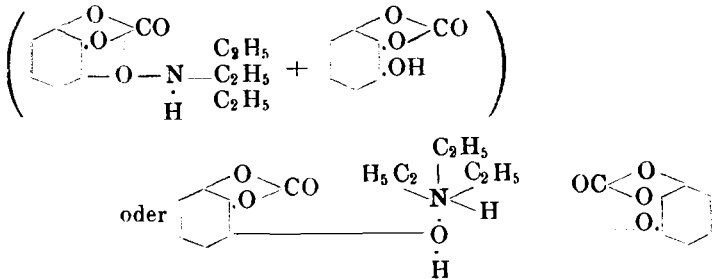
Da die Reactionsproducte jedoch sämmtlich die für Brenzcatechinderivate typische grüne Eisenchloridreactionen zeigen, erscheint es gerechtfertigt anzunehmen, dass die Prozesse sich im Sinne der Gleichung I vollziehen und Producte entstehen, welche zwei freie Hydroxylgruppen in *o*-Stellung enthalten. Im Gegensatz zu den primären und secundären Aminen spalten tertiäre Amine unter den eingehaltenen Bedingungen das Pyrogallolcarbonat nicht auf, sondern liefern mit demselben Additionsproducte<sup>1)</sup>. So erhält man z. B. mit Chinolin die



Substanz, welche auf 1 Mol. Base 2 Mol. Carbonat enthält. Man hat die Wahl, entweder anzunehmen, dass in derselben 1 Mol. Pyrogallol-

<sup>1)</sup> A. von Baeyer und Villiger, diese Berichte 34, 2684 [1901]: 35, 1201 [1902].

carbonat als Krystallphenol enthalten ist, oder dass ein Oxoniumsalz vorliegt:



Bei der Einwirkung von Brom liefert das Carbonat entsprechend der angewandten Menge Halogen das Monobrom- oder Dibrom-Pyrogallolcarbonat, welche bei der hydrolytischen Spaltung in Kohlensäure und Monobrom- resp. Dibrom-Pyrogallol zerfallen; in analoger Weise entsteht beim Nitriren in concentrirter schwefelsaurer Lösung das Mononitro- resp. Dinitro-Pyrogallolcarbonat. Während das Mononitropyrogallolcarbonat aber ein durchaus beständiger, gut charakterisirter Körper ist, der sich leicht in reinem Zustand darstellen lässt, gelingt es überhaupt nicht, das Dinitropyrogallolcarbonat zu isoliren, da es bei den diesbezüglichen Bemühungen, wohl in Folge der Anhäufung negativer Gruppen, spontan in Kohlensäure und Dinitropyrogallol zerfällt. Im Gegensatz hierzu geht das reine Mononitrocarbonat erst beim Erwärmen mit Wasser oder bei der Einwirkung von Alkalien in Mononitropyrogallol über. Wider Erwarten hat sich ergeben, dass unser Mononitropyrogallol, welches bei 162° schmilzt, verschieden ist von demjenigen, welches Barth<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf in Aether gelöstes Pyrogallol direct dargestellt hat, das mit 1 Mol. Wasser krystallisirt und bei 205° schmilzt.

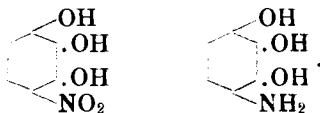
Durch den Eintritt der Nitro-Gruppe hat das Pyrogallol seinen Charakter vollständig verändert, unser Nitropyrogallol ist in der Kälte gegen Alkalien durchaus beständig und hat die Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbiren, vollständig eingebüsst; es bildet mit Aetzkali ein Dikalium-, mit Ammoniak ein Diammonium- und mit Chinolin ein analoges Salz, welches auf 1 Mol. Nitropyrogallol 2 Chinolinmoleküle enthält.

Das Nitropyrogallol lässt sich leicht acylinen und bei der Behandlung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung auch in einen Ni-

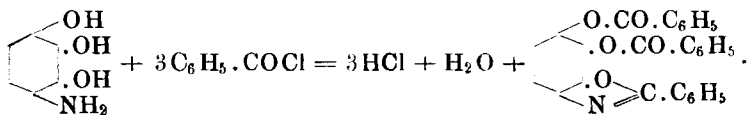
<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 1, 1882.

tropropyrogalloltrimethyläther vom Schmp.  $44^{\circ}$  überführen, welcher aber nicht identisch ist mit der Verbindung gleicher empirischer Zusammensetzung, welche Will<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Propyrogalloltrimethyläther erhalten hat und die bei  $100^{\circ}$  schmilzt.

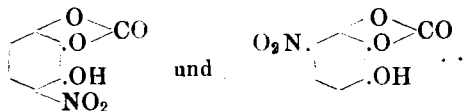
Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert unser Nitropyrogallol das salzsaure Salz des entsprechenden Amidopyrogallols. Erhitzt man Letzteres mit Benzoylchlorid, so entweicht nicht nur Salzsäure, sondern es wird auch Wasser abgespalten, und es bildet sich die Dibenzoylverbindung des Dioxyphenylbenzoxazols. Hierdurch wird der Nachweis erbracht, dass sich die Amidogruppe in unserem Amidopyrogallol in *o*-Stellung zu einem Hydroxyl befindet, und dass sowohl unser Amido- wie unser Nitro-Pyrogallol die Substituenten in 1.2.3.4-Stellung enthalten; es kommen ihnen daher die folgenden Formeln zu:



Die Bildung des Dibenzoyldioxybenzoxazols erfolgte im Sinne nachstehender Gleichung:



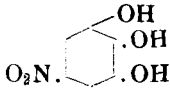
Wenn sich somit auch ein Beweis für die Constitution unseres Nitropyrogallols hat erbringen lassen, so ist damit die Stellung der Substituenten im Nitropyrogallolcarbonat keineswegs eindeutig bestimmt; es erübrigt noch, für diese Verbindung eine Entscheidung zwischen den beiden folgenden Formeln zu treffen, was bisher nicht gelungen ist.



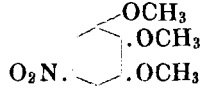
Unsere Versuche geben hingegen Aufschluss über die Constitution des Nitropyrogallols von Barth und des Nitropyrogalloltrimethyläthers von Will. Da diese Verbindungen von den unseren verschieden sind, und da nach der Theorie nur zwei stellungsisomere Nitropyrogallole resp.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 608 [1888].

Nitropyrogalloltrimethyläther möglich sind, so folgt daraus, dass jenen Verbindungen die folgenden Formeln zugeschrieben werden müssen.

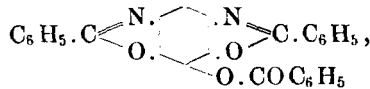


Nitropyrogallol von Barth.

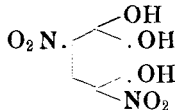


Nitropyrogalloltrimethyläther von Will.

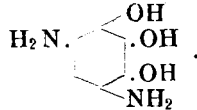
Das Dinitropyrogallol lässt sich ebenfalls mit Zinn und Salzsäure reduciren, wobei man zum salzsauren Diamidopyrogallol gelangt, welches beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auch Salzsäure und Wasser abspaltet und in das Benzoyloxydiphenyldisoxazol,



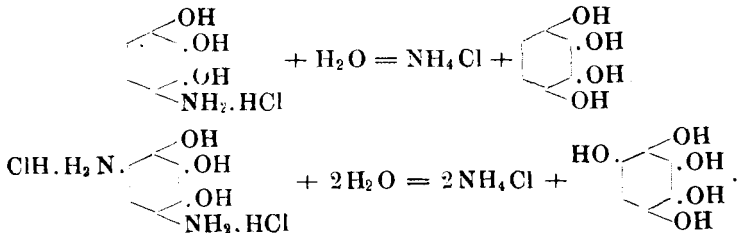
übergeht. Die Bildung der Verbindung auf diesem Wege ist nur dann möglich, wenn sich die beiden Amidogruppen des Diamidopyrogallols in *o*-Stellung zu je einem Hydroxyl befinden; ihre Entstehung beweist also, dass dem Diamido- und dem Dinitro-Pyrogallol die folgenden Formeln zukommen.



und

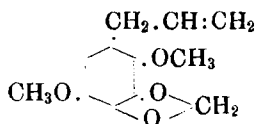


Die Versuche, das Monoamido- und Diamido-Pyrogallol über die Diazoverbindungen in Tetraoxy- und Pentaoxy-Benzol zu verwandeln, führten nicht zum Ziel; hingegen gelang es uns, durch Erhitzen der salzsauren Salze mit Wasser die Amidogruppen aus den Amidopyrogallolen abzuspalten und sie durch Hydroxyle zu ersetzen<sup>1)</sup>. Freilich lassen die Ausbeuten bei diesem Verfahren noch viel zu wünschen übrig, aber immerhin erhielten wir aus dem salzsauren Monoamidopyrogallol ca. 25 pCt. rohes 1.2.3.4-Tetraoxybenzol, aus dem Diamidopyrogallolsalz aber nur etwa 5 pCt. Pentaoxybenzol:



<sup>1)</sup> Fleisch, Wiener Monatshefte 18, 755 [1897].

Das 1.2.3.4-Tetraoxybenzol ist das schon lange gesuchte vierwerthige Phenol, welches Ciamician und Silber<sup>1)</sup> schon vorweg als Apionol bezeichnet haben, weil es nach ihren Untersuchungen die Muttersubstanz des Apiols darstellt, das Vongerichten<sup>2)</sup> aus dem Petersiliensamen isolirt und dessen Constitutionsformel:



Thoms<sup>3)</sup> unlängst bewiesen hat. Dementsprechend liefert unser Tetraoxybenzol bei der Behandlung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung ein Methylierungsproduct vom Schmp. 83°, welches wir freilich nur oberflächlich untersucht haben, und das sich bei genauerem Studium mit dem Tetramethylapionol<sup>4)</sup> von Ciamician und Silber, für welches diese Forscher den Schmp. 89° angeben, wohl sicher wird identificiren lassen. Das Tetraoxybenzol liefert leicht Tetraacylverbindungen, mit Eisenchlorid giebt es eine intensive Blaufärbung, hingegen wird es von Alkalien nicht verändert und absorbtirt im Gegensatz zum Pyrogallol in solchen Lösungen bemerkenswerther Weise keinen Sauerstoff.

Das Pentaoxybenzol haben wir, da, wie schon erwähnt, unser Verfahren nur eine sehr schlechte Ausbeute gewährt, bisher nur in so geringer Menge unter den Händen gehabt, dass wir dasselbe nicht vollständig zu reinigen vermochten, und wir mussten uns damit begnügen, von den Derivaten nur die Pentaacetylverbindung darzustellen. Unser Pentaoxybenzol giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothbraune Färbung und löst sich in Alkalien mit grüner Farbe auf.

Wie wir aus der Literatur ersehen, haben Wenzel und Weidel<sup>5)</sup> schon vor uns das Pentaoxybenzol dargestellt; sie gingen bei ihren Versuchen von dem Diamidophloroglucintrimethyläther und dem Triamidoresorciindiäthyläther aus. Diese Verbindungen wurden durch Kochen mit Wasser hydrolysirt und führten zum Pentaoxybenzol-Trimethyl- und -Diäthyl-Aether, Substanzen, die bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure die Alkylgruppen abspalten und in Pentaoxybenzol übergehen sollen.

Wenzel und Weidel haben eine Analyse ihrer Verbindung, die auch andere Löslichkeitsverhältnisse wie unser Pentaoxybenzol zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2481 [1889].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 1477 [1876].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 1714 [1903].      <sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 1808 [1896].

<sup>5)</sup> Wenzel und Weidel, Centralblatt 1903, II. Theil 829. Wenzel, Chemikerzeitung 1902, 943.

haben scheint, an uns zugänglicher Stelle nicht veröffentlicht, und es sind daher weitere vergleichende Untersuchungen dieser Substanzen erforderlich.

#### Experimenteller Theil.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche sind theilweise von Hrn. Dr. Pfeiffer, die meisten jedoch von Hrn. Dr. Cobliner ausgeführt worden. Um den Antheil hervortreten zu lassen, den Hr. Dr. Pfeiffer an den Untersuchungen genommen hat, sind die von demselben bearbeiteten Verbindungen durch Beifügung seines Namens kenntlich gemacht worden.

Inneres Pyrogallolcarbonat (Pfeiffer),  $(\text{HO})^3\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} (1) \text{O} \\ (2) \text{O} \end{matrix} \text{CO}$ .

Leitet man Phosgen in die sodaalkalische Lösung von Pyrogallol ein, so entsteht sowohl das innere Pyrogallolcarbonat, als auch das Dipyrogalloltricarbonat; als vortheilhaftes Verfahren zur Darstellung des inneren Pyrogallolcarbonats hat sich das Folgende bewährt.

Man leitet unter Eiskühlung und unter beständigem Schütteln in eine Lösung von 100 g Pyrogallol in 200 g Pyridin und 400 g Xylol in raschem Strome etwa innerhalb einer Stunde 80 g Phosgen ein, wobei sich ein dunkel gefärbter Syrup abscheidet, und kocht die Reactionsmasse dann noch eine Stunde unter Rückfluss. Hierbei theilt sie sich in zwei Schichten, von welchen die obere das Xylol enthält, welches man nach dem Erkalten abhebt. Die untere Schicht, welche in der Wärme leicht flüssig ist und beim Erkalten syrupöse Consistenz annimmt, trägt man allmählich in 600 g verdünnte Salzsäure (1 Theil concentrirte Salzsäure : 3 Theile Wasser) ein, in die man zur Kühlung Eisstücke giebt. Bei dieser Operation fällt das Pyrogallolcarbonat als weisser Niederschlag aus, man filtrirt denselben ab und entzieht dem Filtrat durch Extraction mit Aether den Rest des Carbonats, der beim Verdunsten des Lösungsmittels, mit etwas Pyrogallol verunreinigt, zurückbleibt. Um Letzteres zu entfernen, ist nur erforderlich, das Product mit Wasser kurze Zeit zu digeriren. Man erhält auf diese Weise etwa 85 g Carbonat, welches für viele Zwecke direct brauchbar ist. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man es aus Benzol um, aus dem es sich in farblosen Nadeln oder Tafeln abscheidet, die bei 132—133° schmelzen.

Man kann das Pyrogallolcarbonat auch mittelst des Phenolcarbonats darstellen; zu dem Zweck erhitzt man 2 Theile Pyrogallol mit 3.4 Theilen Phenolcarbonat so lange auf ca. 200°, bis alles Phenol, welches sich bei der Reaction abspaltet, abdestillirt ist; es bleibt dann in dem Destillationsgefäss sehr reines Pyrogallolcarbonat zurück.

Es ist bemerkenswerth, dass das Carbonat genau denselben Schmelzpunkt wie das Pyrogallol hat, von diesem unterscheidet es sich aber schon durch seinen süßen Geschmack, ferner dadurch, dass es in kaltem Wasser schwer löslich ist. Solche Lösungen sind jedoch nicht haltbar und fallen schon nach einigen Stunden der Zersetzung anheim, indem sich Kohlensäure entwickelt und Pyrogallol zurückbildet, ein Vorgang, der durch warmes Wasser sofort herbeigeführt wird. Mit Eisenchlorid giebt das Carbonat eine violettbraune Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet, während die Braunfärbung, welche Eisenchlorid mit Pyrogallollösung erzeugt, unter den gleichen Umständen bestehen bleibt. Auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Carbonatlösung fällt erst nach einigen Minuten metallisches Silber aus, während Pyrogallollösung Silbernitrat momentan zu Metall reducirt.


Das Pyrogallolcarbonat ist leicht in Aether, Aceton, Essigester und Eisessig löslich, schwerer in Benzol und Chloroform, in Soda löst es sich unter allmählicher Braunfärbung ebenfalls auf, desgleichen in ätzenden Alkalien, welche die Bräunung jedoch schneller bewirken.

0.1863 g Sbst.: 0.379 g CO<sub>2</sub>, 0.046 g H<sub>2</sub>O. — 0.172 g Sbst.: 0.35 g CO<sub>2</sub>, 0.0475 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 55.26, H 2.63.  
Gef. » 55.49, 55.49, » 2.75, 3.08.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.2670 g Sbst.: 11.7 g Benzol, Erhöhung 0.38.  
0.4288 » » 30.5 » » 0.29.  
0.3711 » » 28.1 » » 0.24.

Ber. M 152. Gef. M 156, 130, 142.

Dipyrogalloltricarbonat, CO[O.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CO]<sub>2</sub>.

Die Darstellung dieses Carbonats des inneren Pyrogallolcarbonats geschieht genau in derselben Weise wie die des inneren Pyrogallolcarbonats selber, nur leitet man in diesem Falle 120 g Phosgen in die Lösung von 100 g Pyrogallol in 200 g Pyridin und 400 g Xylol ein, kocht die Reactionsmasse dann wieder eine Stunde lang, entfernt das Xylol und tropft schliesslich den syrupösen Rückstand in kalte, verdünnte Salzsäure ein, wobei das Dipyrogalloltricarbonat als bräunlich gefärbter Niederschlag erhalten wird.

Die Verbindung, welche in Aether, Alkohol und Benzol schwer löslich ist, krystallisirt aus letzteren Lösungsmitteln in farblosen Blättchen vom Schmp. 177°, von Wasser wird sie selbst beim Kochen nur schwer angegriffen, und sogar Soda zersetzt sie beim Erwärmen erst nach längerer Zeit, wobei dann Braunfärbung eintritt.

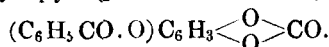
0.1292 g Sbst.: 0.2594 g CO<sub>2</sub>, 0.023 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>6</sub>O<sub>9</sub>. Ber. C 54.55, H 1.82.  
Gef. » 54.75, » 1.98.



Ueber die Abkömmlinge des Dipyrogalloltricarbonats soll in einer besonderen Mittheilung berichtet werden.

Benzoyl-pyrogallolcarbonat (Pfeiffer),

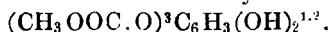


Trägt man 4.5 g Benzoylchlorid in die eiskalte Lösung von 5 g des inneren Pyrogallolcarbonats in 20 g Pyridin ein und giesst die Flüssigkeit, aus der sich salzsaures Pyridin abscheidet, nach einigen Stunden in verdünnte Mineralsäure, so fällt das Benzoyl-pyrogallolcarbonat aus. Dasselbe krystallisirt aus Benzol in weissen Warzen und schmilzt bei 149°, mit Eisenchlorid giebt es keine Farbreaction, Natronlauge löst dasselbe in der Kälte erst nach längerer Zeit auf, wobei Zersetzung eintritt.

0.173 g Sbst.: 0.415 g CO<sub>2</sub>, 0.048 g H<sub>2</sub>O. — 0.132 g Sbst.: 0.32 g CO<sub>2</sub>, 0.036 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 65.62, H 3.12.  
Gef. » 65.42, 66.11, » 3.08, 3.03.

Pyrogallolkohlensäure-methylester (Pfeiffer),



Kocht man Pyrogallolcarbonat mit Methylalkohol einige Zeit und dunstet dann ein, so hinterbleibt eine braune, syrupöse Masse, die allmählich erstarrt und dann mit wenig Wasser gewaschen und aus einer Mischung von Benzol und Chloroform umkrystallisirt wird, man erhält dann den Pyrogallolkohlensäure-methylester in kleinen, weissen Krystallen, die bei 120° schmelzen. Die Verbindung giebt mit Eisenchlorid eine grüne Farbenreaction.

0.174 g Sbst.: 0.332 g CO<sub>2</sub>, 0.0705 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 52.17, H 4.34.  
Gef. » 52.14, » 4.51.

Pyrogallolkohlensäure-äthylester (Pfeiffer).

Derselbe wird wie der Methylester hergestellt, und krystallisirt aus der Lösung in Chloroform auf Zusatz von Ligroin in weissen Nadelchen, die bei 74° schmelzen, er giebt mit Eisenchlorid ebenfalls eine Grünfärbung.

0.111 g Sbst.: 0.221 g CO<sub>2</sub>, 0.052 g H<sub>2</sub>O.

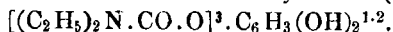
C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 54.54, H 5.05.  
Gef. » 54.34, » 5.25.

Einwirkung von Basen auf Pyrogallolcarbonat.

Bei der Einwirkung secundärer und primärer Basen auf das Carbonat bilden sich, wie schon erwähnt, die am Stickstoff substituirten

Pyrogallolkohlensäureamide, dieselben sind jedoch bei Verwendung primärer Basen der aromatischen Reihe nicht die einzigen Reactionsproducte, sondern als Begleiter entstehen stets, wenn auch in untergeordneter Menge, die Harnstoffe der aromatischen Reihe.

Pyrogallolkohlensäure-diäthylamid (Pfeiffer).



Bringt man unter Eiskühlung 1 g Pyrogallolcarbonat mit 1.5 g Diäthylamin zusammen, so findet eine lebhaftere Reaction statt; behandelt man das Einwirkungsproduct dann mit verdünnter Essigsäure und krystallisirt es aus Spirit um, so erhält man das Pyrogallolkohlensäure-diäthylamid in rhombischen Tafeln vom Schmp. 149°. Mit Eisenchlorid giebt es eine grüne Färbung.

0.1468 g Sbst.: 0.315 g CO<sub>2</sub>, 0.093 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 58.75, H 6.67.

Gef. » 58.69, » 7.05.

Pyrogallolkohlensäure-piperidid, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N.CO.O.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>.

Tropft man unter Eiskühlung vorsichtig 1.7 g Piperidin zu 3 g gepulvertem Carbonat und rührt um, so wird eine Reaction eingeleitet, die beendet wird, indem man Essigester hinzufügt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis klare Lösung erfolgt. Aus derselben scheidet sich, bisweilen erst nach einigen Tagen, das Piperidid ab. Ein beträchtlicher Theil bleibt jedoch noch im Essigester gelöst. Zur Isolirung desselben dunstet man die Flüssigkeit ein, säuert den Rückstand mit verdünnter Salzsäure an und äthert aus. Schüttelt man den Aetherauszug nun mit sehr verdünnter, eiskalter Natronlauge durch und lässt Letztere sofort in mit Eis gekühlte Salzsäure einfließen, so scheidet sich der Rest des Piperidids ab, den man zweckmässig durch Extraction mit Aether isolirt.

Das Piperidid krystallisirt aus Essigester in farblosen Nadeln vom Schmp. 161°. Alkalien verändern es in der Kälte kaum, beim Erwärmen tritt jedoch unter Rothbraunfärbung Zersetzung ein; mit Eisenchlorid färbt es sich grün.

0.1995 g Sbst.: 0.4448 g CO<sub>2</sub>, 0.1133 g H<sub>2</sub>O. — 0.19 g Sbst.: 10.1 ccm N (11°, 722 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 60.76, H 6.33, N 5.91.

Gef. » 60.81, » 6.34, » 6.01.

Pyrogallolkohlensäure-anilid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.CO.O.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>.

Zur siedenden Lösung von 3 g Pyrogallolcarbonat in 50 g Benzol fügt man 2.1 g Anilin und erhält die Flüssigkeit einige Stunden im Kochen; es scheidet sich dann allmählich ein Niederschlag ab, der

aus dem Anilid und wenig beigemengtem Diphenylharnstoff besteht. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Benzol gelingt es, aus dem Niederschlag das Pyrogallolkohlensäure-anilid in reinem Zustande zu isoliren; es bildet dann lange, farblose Nadeln und schmilzt bei  $141^{\circ}$ . In Aether und Essigester ist die Verbindung leicht, in Benzol und Gasolin hingegen schwer löslich; mit Eisenchlorid giebt sie eine grüne Färbung.

0.215 g Sbst.: 0.5056 g  $\text{CO}_2$ , 0.0919 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1625 g Sbst.: 8.2 ccm N ( $16.8^{\circ}$ , 712.5 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ . Ber. C 63.67, H 4.49, N 5.71.

Gef. » 64.13, » 4.75, » 5.49.

Pyrogallolkohlensäure-*p*-phenetidid,  
 $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

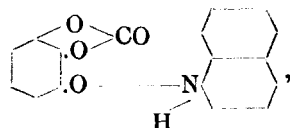
Man erwärmt ein Gemenge von 2 g Carbonat und 1.8 g *p*-Phenetidin auf dem Wasserbade, bis eine klare Schmelze entsteht, kühlt ab und extrahirt die Masse mit Aether, wobei Diäthoxydiphenylharnstoff vom Schmp.  $224^{\circ}$  zurückbleibt. Der Aetherauszug wird nun mit eiskalter, verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, und die alkalische Flüssigkeit in mit Eis gekühlte, verdünnte Salzsäure eingetragen und das Phenetidid wieder in Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des Letzteren aus einer Mischung von Essigester und Benzol umkrystallisirt, wobei es in Nadeln vom Schmp.  $162^{\circ}$  erhalten wird. Mit Soda und verdünnter Natronlauge färbt sich die Verbindung zunächst violett, die Farbe verschwindet aber namentlich beim Erwärmen bald wieder; mit Eisenchlorid giebt das Phenetidid eine grüne Färbung.

0.1797 g Sbst.: 0.4099 g  $\text{CO}_2$ , 0.0841 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1799 g Sbst.: 7.7 ccm N ( $10.4^{\circ}$ , 727 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ . Ber. C 62.28, H 5.19, N 4.84.

Gef. » 62.21, » 5.20, » 4.89.

Verbindung von Pyrogallolcarbonat  
mit Chinolin,

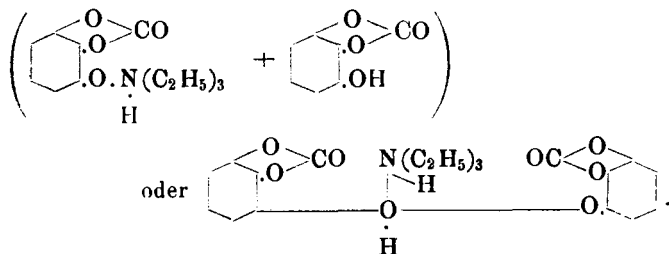


Giebt man 0.8 g Chinolin zu einer Lösung von 1 g Carbonat in 5 ccm Aether, so fallen Krystalle aus, die man absaugt und mit Aether auswäscht. Zur Reinigung löst man dieselben in Benzol auf und fügt zu der noch warmen Flüssigkeit Gasolin, beim Erkalten scheidet sich die neue Verbindung dann in farblosen Nadeln vom Schmp.  $103^{\circ}$  ab.

0.1297 g Sbst.: 5.9 ccm N ( $15^{\circ}$ , 714 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ . Ber. N 4.98. Gef. N 5.0.

## Verbindung von Pyrogallolcarbonat mit Triäthylamin.



Versetzt man die Lösung von 1 g Carbonat in wenig Aether mit 0.7 g Triäthylamin, so fällt die neue Verbindung sofort aus; sie wird abgesaugt und wie die vorhergehende Substanz aus dem Benzolgasolin-gemisch umkrystallisirt, aus dem sie sich in farblosen Nadeln vom Schmp. 111° abscheidet, im Exsiccator ist sie unbeschränkte Zeit haltbar, an der Luft zersetzt sie sich jedoch sehr bald.

0.1573 g Sbst.: 0.341 g CO<sub>2</sub>, 0.0811 g H<sub>2</sub>O. — 0.1135 g Sbst.: 3.9 ccm N (22.5°, 718 mm). — 0.1535 g Sbst.: 5.1 ccm N (21.5°, 714 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>8</sub>. Ber. C 59.26, H 5.68, N 3.46.

Gef. » 59.12, » 5.73, » 3.66, 3.54.

Monobrom-pyrogallolcarbonat, HO.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<O>CO.

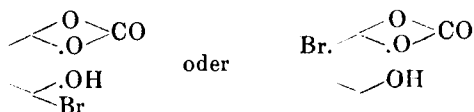
Man löst 5 g Pyrogallolcarbonat in der Wärme in 75 g reinem alkohol- und wasser-freiem Chloroform auf, kühlt dann mit Eiswasser, wobei es ohne Belang ist, dass ein Theil des Carbonats wieder ausfällt, und fügt 5.3 g Brom hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt nun eine lebhaft entwickelte Entwicklung von Bromwasserstoffsäure; sobald dieselbe beendet ist, erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit fast vollkommen farblos wird, und lässt sie nun abkühlen, wobei sich die Hauptmenge des Monobrom-pyrogallolcarbonats abscheidet; den Rest gewinnt man aus der Mutterlauge durch Abdunsten des Chloroforms. Das Brom-pyrogallolcarbonat scheidet sich aus warmem Benzol in farblosen Krystallen ab, die bei 155° schmelzen und beim Verweilen an der Luft verwittern. In Aether ist die Verbindung leicht, in Chloroform und Benzol schwer löslich, von Alkalien wird sie unter von oben her zunehmender Braunfärbung zersetzt, und mit Eisenchlorid färbt sie sich violett.

0.2211 g Sbst.: 0.1781 g AgBr.

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>BrO<sub>4</sub>. Ber. Br 34.62. Gef. Br 34.28.

Versuche zur Aufklärung der Constitution der Verbindung haben wir nicht unternommen, indessen ist es sehr wahrscheinlich, dass das

Hydroxyl das Brom in die *o*- oder *p*-Stellung dirigirt, und dass daher der Verbindung eine der beiden folgenden Formeln zukommt:



#### 4-Monobrom-pyrogallol (?).

Wird das gebromte Carbonat mit der 4–5-fachen Menge Wasser erwärmt, so spaltet es Kohlensäure ab und geht in Monobrom-pyrogallol über, welches man nach dem Erkalten der Flüssigkeit mit Aether entzieht. Das Brom-pyrogallol krystallisirt aus Benzol in derben Prismen; bei 120° beginnt es sich zu schwärzen, und bei ca. 140° findet unter Blasenbildung vollständige Zersetzung statt. In Aether und Alkohol ist die Verbindung sehr leicht, etwas schwerer in Wasser und sehr schwer in kaltem Benzol löslich; mit Alkalilauge färbt sie sich von oben braunroth, und mit Eisenchlorid giebt sie eine intensive, braunrothe Färbung.

0.1963 g Sbst.: 0.2555 g CO<sub>2</sub>, 0.0458 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. C 35.12, H 2.44.

Gef. » 35.49, » 2.59.



Zur Darstellung der Verbindung werden 5 g Pyrogallolcarbonat in Chloroform gelöst und in der Kälte, wie oben angegeben, durch Zusatz von 5.3 g Brom zunächst in das Monobrom-pyrogallolcarbonat übergeführt; sobald die Entwicklung von Bromwasserstoffsäure aufgehört hat, giebt man wiederum 5.3 g Brom und als Ueberträger etwas Eisen hinzu, und erhitzt nun so lange auf dem Wasserbade, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht und die Flüssigkeit farblos erscheint, was nach ca. 3 Stunden der Fall ist. Beim Erkalten fällt dann die Hauptmenge des Dibrom-pyrogallolcarbonats aus, den Rest gewinnt man durch Verdunsten des Chloroforms.

Die Dibromverbindung krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 146°, die an der Luft verwittern; in Aether ist die Substanz leicht, in Benzol, Chloroform und Wasser hingegen schwer löslich; mit Alkalien bildet sie eine rosagefärbte Lösung, deren Farbintensität von obenher zunimmt. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung der Substanz bei Gegenwart von Alkohol im ersten Moment eine intensive Blaufärbung, die bald in Grün umschlägt.

0.1695 g Sbst.: 0.2048 g Ag Br.

$C_7H_2O_4Br_2$ . Ber. Br 51.61. Gef. Br 51.42.

#### 4.6-Dibrom-pyrogallol (?).

Kocht man das Dibrompyrogallolcarbonat mit der 4–5-fachen Menge Wasser, so zerfällt es in Kohlensäure, die entweicht, und in Dibrompyrogallol, das in Lösung geht und beim Erkalten der Flüssigkeit zum grössten Theil auskrystallisirt; dem Filtrat lässt sich der Rest der Verbindung durch Extraction mit Aether leicht entziehen.

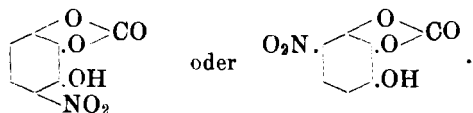
Das Dibrompyrogallol, welches ausser in Wasser auch in Chloroform und Benzol schwer löslich ist, scheidet sich aus letzteren Lösungsmitteln in langen Nadeln ab, die bei  $158^\circ$  unter Dunkelfärbung schmelzen und sich bei wenig erhöhter Temperatur vollkommen unter Schwärzung zersetzen; durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung intensiv blau, durch Alkalien rosa gefärbt.

0.4398 g Sbst.: 0.4117 g  $CO_2$ , 0.0584 g  $H_2O$ .

$C_6H_4O_3Br_2$ . Ber. C 25.35, H 1.41.

Gef. » 25.53, » 1.48.

#### Nitro-pyrogallolcarbonat,



Man trägt 30 g pulverisirtes Pyrogallolcarbonat allmählich bei  $16^\circ$  in die 5–6-fache Menge concentrirte Schwefelsäure ein und tropft nach erfolgter Auflösung derselben eine Mischung von 19 g concentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 und 40 g concentrirter Schwefelsäure hinzu. Während dieser Operation, welche in etwa 20 Minuten beendet ist, wird die Reactionsmasse, welche aus der Kältemischung nicht herausgenommen werden soll, fleissig umgeschüttelt. Man lässt sie schliesslich noch  $\frac{1}{2}$  Stunde in dem Kältegemisch und giesst sie dann auf Eis, dem man zuvor 5 g Harnstoff zusetzt; es fällt dann das Nitropyrogallolcarbonat in annähernd quantitativer Menge aus.

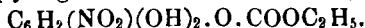
Die Verbindung ist in Aether, Aceton und Essigester leicht, in Wasser, Eisessig, Benzol und Chloroform schwer löslich; aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt sie in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp.  $148-149^\circ$ , die an der Luft verwittern. Durch Alkalien wird die Verbindung augenblicklich in Kohlensäure und Nitropyrogallol gespalten, ein Zerfall, der auch durch Erwärmen mit Wasser herbeigeführt wird.

0.1885 g Sbst.: 0.2961 g CO<sub>2</sub>, 0.0298 g H<sub>2</sub>O. — 0.2057 g Sbst.: 13.2 ccm N (8.7°, 715 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>6</sub>. Ber. C 42.64, H 1.52, N 7.11.

Gef. » 42.84, » 1.76, » 7.27.

Nitro-pyrogallolkohlensäure-äthylester,



Erwärmt man Nitropyrogallolcarbonat mit der 5-fachen Menge absolutem Alkohol zum Sieden, so geht es in Lösung, und nach dem Erkalten scheidet sich dann auf Zusatz von Wasser der Nitropyrogallolkohlensäureäthylester ab. Derselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 134° und löst sich in Alkalien mit gelber Farbe auf. Mit Eisenchlorid färbt er sich intensiv grün.

0.2023 g Sbst.: 0.3297 g CO<sub>2</sub>, 0.071 g H<sub>2</sub>O. — 0.2008 g Sbst.: 10.7 ccm N (11°, 721 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>7</sub>. Ber. C 44.44, H 3.74, N 5.76.

Gef. » 44.45, » 3.9, » 6.02.

Brom-nitro-pyrogallolkohlensäure-äthylester,



Erwärmt man den Nitropyrogallolkohlensäureäthylester mehrere Stunden in reiner Chloroformlösung mit Brom, so wird er bromirt. Der gebromte Ester lässt sich jedoch auch aus dem Nitropyrogallolcarbonat in einer Operation darstellen. Zu dem Zweck löst man 2 g Carbonat in 80 g käuflichem Chloroform, welches stets etwas Alkohol enthält, auf, fügt zu der warmen Flüssigkeit 1.6 g Brom hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade zum Sieden; nach 1—2 Stunden beginnt dann eine heftige Bromwasserstoffentwicklung, die nach ca. 6 Stunden beendigt ist.

Lässt man nun erkalten, so scheidet sich aus der Flüssigkeit der Bromnitropyrogallolkohlensäureäthylester ab, den man aus Benzol umkrystallisirt, wobei er in hellgelben Nadeln vom Schmp. 172° erhalten wird. Derselbe giebt mit Eisenchlorid eine grüne Farbenreaction. Es ist bemerkenswerth, dass das Nitropyrogallolcarbonat in einer von Alkohol befreiten Chloroformlösung von Brom nicht angegriffen wird.

0.1362 g Sbst.: 0.08 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>NBr. Ber. Br 24.84. Gef. Br 24.99.

4-Nitro-pyrogallol.

Kocht man das Nitropyrogallolcarbonat mit Wasser, so spaltet es Kohlensäure ab, und Nitropyrogallol geht in Lösung. Lässt man die Flüssigkeit dann nach beendigter Kohlensäureentwicklung erkalten,

so scheidet sich das Nitropyrogallol ab. Es krystallisirt aus Wasser oder Benzol in gelben, zu Warzen vereinigten Nadeln vom Schmp.  $162^{\circ}$  und ist in der Kälte leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und Essigester löslich, schwer hingegen in Wasser, Benzol und Chloroform, die es nur in der Wärme leicht auflösen. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung desselben im ersten Moment eine Grünfärbung, die aber bald verschwindet.

In Alkalien ist das Nitropyrogallol leicht löslich, und zwar in concentrirten mit grüner, in verdünnten mit rothbrauner Farbe, und aus diesen Lösungen fällt es beim Ansäuern wieder unverändert heraus. Erwärmt man jedoch die alkalische Lösung längere Zeit auf dem Wasserbad, so bildet sich Ammoniak, und beim Ansäuern der Flüssigkeit entstehen Stickoxyde. Das Nitropyrogallol wird hierbei vollständig zerstört und geht in humusartige Zersetzungsproducte über. Verdünnte Säuren verändern das Nitropyrogallol im allgemeinen nicht, nur von verdünnter salpetriger und von concentrirter Salpetersäure wird es zerstört.

0.2804 g Sbst.: 0.4321 g  $\text{CO}_2$ , 0.0794 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2792 g Sbst.: 19.9 ccm N (12.5 $^{\circ}$ , 713.5 mm). — 0.1855 g Sbst.: 13.4 ccm N (10.5 $^{\circ}$ , 719 mm).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{N}$ . Ber. C 42.11, H 2.92, N 8.19.

Gef. » 42.03, » 3.15, » 7.92, 8.16.

Dikaliumsalz. Giebt man alkoholisches Kali zu einer Lösung von Nitropyrogallol in wenig absolutem Alkohol, so fällt das dunkel rothbraun gefärbte Salz aus, welches sich nicht umkrystallisiren lässt und daher als Rohproduct analysirt werden musste, nachdem es zuvor mit Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet worden war. Die Metallbestimmung weist darauf hin, dass wahrscheinlich ein Dikaliumsalz vorliegt. Das Salz ist in Wasser leicht, in organischen Solventien nicht löslich.

0.0918 g Sbst.: 0.063 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5\text{NK}_2$ . Ber. K 31.6. Gef. K 30.77.

Diammoniumsalz. Auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak zur Lösung des Nitropyrogallols in absolutem Alkohol fällt eine fast schwarz gefärbte Verbindung (Triammoniumsalz?) aus, die abfiltrirt und auf eine poröse Thonplatte gebracht wurde, wobei sie Ammoniak abgab und eine rothbraune Farbe annahm. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, jedoch unlöslich in organischen Lösungsmitteln und konnte nicht umkrystallisirt werden; wir haben uns deshalb damit begnügt, in dem Rohproduct den Gehalt an Ammoniak titrimetrisch zu bestimmen, der annähernd für ein Diammoniumsalz stimmt.

0.1322 g Sbst.: 0.02103 g  $\text{NH}_3$ .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3$ . Ber.  $\text{NH}_3$  16.59. Gef.  $\text{NH}_3$  15.95.



H  
Chinolinsalz,  $(\text{NO}_2)(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_2[\text{O} \cdot \overset{\text{H}}{\text{N}}\text{C}_3\text{H}_7]_2$ .

Löst man 1 g Nitropyrogallol in 2 g Chinolin bei Wasserbadtemperatur auf und stellt die Masse in's Vacuum, so erstarrt sie zu gelb fluorescirenden, warzenförmigen Krystallen. Die Substanz, welche eine Verbindung von 2 Mol. Chinolin mit 1 Mol. Nitropyrogallol darstellt, lässt sich ebenfalls nicht umkrystallisiren, da sie in Berührung mit den meisten Lösungsmitteln in ihre Componenten zerfällt, sie wurde für die Zwecke der Analyse daher nur scharf auf Thon abgepresst, einige Tage in's Vacuum gestellt und als Rohproduct analysirt. Das Salz bildet gelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln und schmilzt bei 74°.

0.1446 g Sbst.: 0.3552 g  $\text{CO}_2$ , 0.0584 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1865 g Sbst.: 17 ccm N (19°, 721 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5$ . Ber. C 67.13, H 4.43, N 9.8.  
Gef. » 66.99, » 4.49, » 9.9.

Brom-nitro-pyrogallol.

Fügt man zur Lösung von 2 g Nitro-pyrogallol in warmem Chloroform 1.9 g Brom und kocht die Flüssigkeit so lange auf dem Wasserbade, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufhört, was nach etwa 8 Stunden der Fall ist, so fällt beim Erkalten das Brom-nitro-pyrogallol aus. Dasselbe lässt sich auch leicht durch Verseifen des zuvor beschriebenen Brom-nitro-pyrogallolkohlensäureäthylesters mit Alkalien gewinnen. Das Brom-nitro-pyrogallol krystallisirt aus Benzol in gelben Warzen vom Schmp. 122°, es ist leicht in Aether, schwer in Benzol, Chloroform und Wasser löslich, von Alkalien wird es mit rothbrauner Farbe aufgenommen und aus den Lösungen mit Säuren wieder unverändert abgeschieden. Mit Eisenchlorid färbt sich die Substanz im ersten Augenblick grün, die Farbe verschwindet aber sofort wieder.

0.2675 g Sbst.: 0.199 g AgBr.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5\text{NBr}$ . Ber. Br 32.00. Gef. Br 31.67.

Benzoyl-4-nitropyrogallol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ .

Erwärmt man 0.5 g Nitropyrogallol mit 2.5 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade, so findet unter Salzsäureentwicklung Lösung statt; später erstarrt jedoch die Masse plötzlich, und die Entwicklung von Salzsäure hört auf. Man lässt das Reactionsproduct dann erkalten und digerirt es mit Benzol, wobei das entstandene Benzoyl-nitropyrogallol in Krystallen zurückbleibt. Zur Reinigung wurde es aus grossen Mengen siedenden Benzols umkrystallisirt und dabei in haarfeinen,

hellgelben Nadelchen erhalten, die sich bei 200° verfärben und bei 214° unter Zersetzung schmelzen.

Die Verbindung ist in Aether leicht, hingegen in Benzol und Wasser nur äusserst schwer löslich; von Alkalien wird sie mit rothgelber Farbe aufgenommen, und mit Eisenchlorid giebt sie bei Gegenwart von Alkohol eine schwache Grünfärbung.

0.2038 g Sbst.: 0.4243 g CO<sub>2</sub>, 0.0656 g H<sub>2</sub>O. — 0.1899 g Sbst. 8.5 ccm N (18°, 719 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 56.73, H 3.27, N 5.09.  
Gef. » 56.78, » 3.58, » 4.89.

#### Triacetyl-4-nitropyrogallol, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(O.COCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Man erhitzt 0.5 g Nitropyrogallol mit 2 g Essigsäureanhydrid zum Sieden und fügt nach etwa 2 Stunden Wasser zu der zuvor abgekühlten Masse, wobei das anfangs ölige Reactionsproduct bald erstarrt. Es wurde in warmem Benzol aufgelöst und warmes Gasolin hinzugefügt, beim Erkalten schied sich dann das Triacetylnitropyrogallol in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 85° ab. Dasselbe ist leicht in Aether, schwer in Benzol und Alkohol und garnicht in Gasolin löslich. Von Alkalien wird es in der Kälte kaum angegriffen, beim Erwärmen damit erhält man eine rothbraune Lösung.

0.3291 g Sbst.: 0.5862 g CO<sub>2</sub>, 0.1134 g H<sub>2</sub>O. — 0.2258 g Sbst.: 9.8 ccm N (14.5°, 722 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 48.48, H 3.7, N 4.71.  
Gef. » 48.58, » 3.83, » 4.83.

#### 4-Nitro-pyrogallol-trimethyläther, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Zu einer Lösung von 3 g Nitro-pyrogallol und 3 g Aetzkali in 30 ccm Wasser fügt man 2.5 g Dimethylsulfat und schüttelt die Flüssigkeit 3 Stunden mit der Maschine, dann fügt man wieder 1.5 g Aetzkali und 1.2 g Dimethylsulfat hinzu und schüttelt noch eine Stunde lang. Dieses Verfahren wiederholt man mit geringeren Mengen der Reagentien noch 2 Mal; dann erhitzt man die Flüssigkeit schliesslich noch mit einem reichlichen Ueberschuss von Aetzkali eine Weile und äthert sie aus, und zwar auch daun, wenn sie schon Krystalle abgesetzt haben sollte. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein Oel, welches aber bald zum festen Nitro-pyrogallol trimethyläther erstarrt. Derselbe scheidet sich aus verdünntem Alkohol in farblosen Krystallen ab und schmilzt bei 44°; er ist in Aether leicht, weniger in Alkohol und schwer in verdünntem Alkohol und Wasser löslich; gegen Alkalien ist er beständig, und Eisenchlorid ist ohne Wirkung auf denselben.

0.1604 g Sbst.: 0.2997 g CO<sub>2</sub>, 0.0789 g H<sub>2</sub>O. — 0.111 g Sbst.: 6.7 ccm N (10.5°, 719 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 50.70, H 5.16, N 6.57.  
Gef. » 50.96, » 5.46, » 6.82.

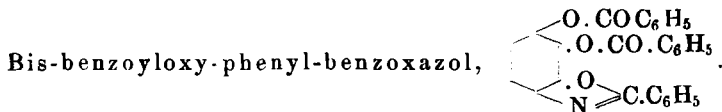
Salzsaures 4-Amido-pyrogallol, (HO)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>.HCl.

17 g Nitro-pyrogallol übergiesst man in einem geräumigen Gefäss mit 130 ccm concentrirter Salzsäure und giebt allmählich innerhalb ¼ Stunde 36 g granulirtes Zinn hinzu, hierbei erwärmt sich die Flüssigkeit, das Nitro-pyrogallol geht in Lösung, und schliesslich tritt eine äusserst heftige Reaction ein, bei der die Masse in's Sieden geräth und ihre zuvor dunkel rothgelbe Farbe in hellgelb übergeht. Man erwärmt die Flüssigkeit nun noch so lange über freier Flamme, bis vollständige Entfärbung eintritt, was in der Regel nach 2 Stunden der Fall ist. Sollte hierbei das Zinn vollkommen in Lösung gehen, so thut man gut, noch einige Granalien hinzuzufügen. Die farblose Flüssigkeit verdünnt man dann mit 1600 ccm Wasser, entzint sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, engt das Filtrat auf dem Wasserbade bis auf etwa 100 ccm ein und verdunstet die concentrirte Lösung im Vacuum schliesslich zur Trockne, wobei in guter Ausbeute das salzsaure Amido-pyrogallol in schwach blaugrau gefärbten Krystallen zurückbleibt. Zur Reinigung löst man das Salz in absolutem Alkohol auf und fügt zu der warmen Lösung warmen Essigester. Beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man das Salz dann in feinen Nadeln, die entweder ganz farblos oder schwach lila gefärbt sind.

Das salzsaure Amidopyrogallol ist in Wasser sehr leicht löslich, weniger in Alkohol und sehr schwer in Essigester. Die wässrige Lösung färbt sich allmählich an der Luft, besonders schnell beim Erwärmen dunkel violett, auch die alkoholische Lösung zersetzt sich leicht unter Braunfärbung. Das in Wasser gelöste Salz färbt sich mit Alkalien von oben her braun; mit Eisenchlorid giebt es zunächst eine intensive blaue Färbung, die jedoch bald in Braun übergeht.

0.1536 g Sbst.: 0.23 g CO<sub>2</sub>, 0.0678 g H<sub>2</sub>O. — 0.1577 g Sbst.: 11.1 ccm N (11.5°, 720 mm). — 0.1622 g Sbst.: 11.3 ccm N (18.5°, 720 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NCl. Ber. C 40.56, H 4.51, N 7.89.  
Gef. » 40.84, » 4.90, » 7.93, 7.6.



2 g salzsaures Amidopyrogallol werden mit 10 g Benzoylchlorid unter Rückfluss im Oelbade anfangs auf 150° erhitzt. Bei dieser Tem-

peratur entweicht Salzsäure in Strömen; die Gasentwicklung hört jedoch bald auf, und man steigert nun die Temperatur, wobei auf's neue eine Abspaltung von Salzsäure einsetzt, die erst allmählich aufhört, wenn das Oelbad so hoch wie möglich erhitzt wird. Man giesst dann die Reaktionsmasse in eine Schale, in der sie bald krystallinisch erstarrt, verreibt sie iunig mit 5 g trockner Soda und laugt erst nach 24 Stunden mit viel Wasser aus. Es hinterbleibt dann das Dibenzoyldioxyphenylbenzoxazol, welches man zur Reinigung unter Zusatz von Thierkohle in siedendem Benzol auflöst; fügt man nun warmes Gasolin hinzu, so krystallisirt die Verbindung beim Erkalten in weissen Nadeln vom Schmp.  $144^{\circ}$  aus. Sie ist wässrigen Lösungen der Alkalien, sowie Eisenchlorid gegenüber indifferent.

0.1546 g Sbst.: 0.4209 g  $\text{CO}_2$ , 0.057 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1739 g Sbst.: 5.2 ccm N ( $12.5^{\circ}$ , 711 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ . Ber. C 74.48, H 3.91, N 3.22.

Gef. » 74.25, » 4.10, » 3.31.

#### 1.2.3.4-Tetraoxy-benzol, Apionol.

Eine Lösung von salzsaurem Amidopyrogallol in der 15-fachen Menge Wasser lässt man unter Rückfluss 8 Stunden lang im Oelbade, das auf  $115^{\circ}$  angeheizt ist, kochen und leitet gleichzeitig einen mässig schnellen Strom von Kohlensäure durch die anfangs farblose Flüssigkeit, die im Verlauf des Processes ganz dunkel wird und die man schliesslich im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Aetzkali zur Trockne eindunstet. Hierbei erhält man eine schwarz gefärbte Reaktionsmasse, die im feingepulverten Zustand 4 Stunden lang mit Aether im Soxhlet'schen Apparat extrahirt wird; verdunstet man dann den Aether, so hinterbleibt das Tetraoxybenzol in bräunlich gefärbtem Zustand und zwar in einer Menge, die 25 pCt. der Theorie entspricht. Zur Reinigung krystallisirt man die Verbindung aus Benzol um, in welchem sie sehr schwer löslich ist und aus dem sie sich in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp.  $161^{\circ}$  wieder abscheidet.

Das Tetraoxybenzol nimmt beim Aufbewahren einen bräunlichen Stich an; es ist leicht löslich in Wasser, Aether, Alkohol und Essigester. In Alkalien löst es sich unter geringer Gelbfärbung; die Lösung absorbiert jedoch keinen Sauerstoff, wie ein besonderer Versuch lehrte. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung eine intensive blaue Färbung.

0.1457 g Sbst.: 0.2707 g  $\text{CO}_2$ , 0.059 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ . Ber. C 50.70, H 4.23.

Gef. » 50.67, » 4.50.

Schüttelt man die alkalische Lösung des Tetraoxybenzols mit Dimethylsulfat und äthert dann aus, so hinterbleibt beim Verdunsten

des Lösungsmittels ein farbloser Körper vom Schmp.  $83^{\circ}$ , der wahrscheinlich mit dem von Ciamician und Silber beschriebenen Tetramethylapionol vom Schmp.  $89^{\circ}$  identisch ist; er giebt auch wie dieses mit concentrirter Schwefelsäure eine farblose Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser rothbraun wird.

#### 1.2.3.4-Tetraacetoxy-benzol, $C_6H_2(O.COCH_3)_4$ .

Giebt man zu 0.5 g Tetraoxybenzol 2 g Essigsäureanhydrid und einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure, so erwärmt sich die Masse stark, und es entsteht eine klare Lösung, aus der sich beim Erkalten Krystalle abscheiden. Man giebt dann etwas Alkohol hinzu und filtrirt nach einiger Zeit das entstandene Tetraacetoxybenzol ab. Dasselbe krystallisirt aus einer Mischung von absolutem Alkohol und Gasolin in farblosen Nadeln vom Schmp.  $136^{\circ}$ , die beim Aufbewahren allmählich dunkelblau werden. Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol, Benzol und Gasolin; in Alkalien ist sie unlöslich.

0.164 g Sbst.: 0.3244 g  $CO_2$ , 0.0691 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{14}O_8$ . Ber. C 54.19, H 4.52.

Gef. » 53.95, » 4.68.

#### 1.2.3.4-Tetrabenzoyloxy-benzol, $C_6H_2(O.CO C_6H_5)_4$ .

0.2 g Tetraoxybenzol wurden mit 0.8 g Benzoylchlorid im Oelbade so lange auf ca.  $200^{\circ}$  erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entwich; dann liess man die Reaktionsmasse abkühlen und kochte sie mit absolutem Alkohol, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden war. Nach dem Erkalten wurde das entstandene Tetrabenzoyloxybenzol abfiltrirt und zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, aus dem es sich in farblosen Blättchen abschied. Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, schwer hingegen in Alkohol und Gasolin; in Alkalien ist sie unlöslich.

0.1054 g Sbst.: 0.2818 g  $CO_2$ , 0.0396 g  $H_2O$ .

$C_{34}H_{22}O_8$ . Ber. C 73.12, H 3.94.

Gef. » 72.92, » 4.17.

#### 4.6-Dinitro-pyrogallol, $C_6H(NO_2)_2(OH)_3$ .

In 160 g concentrirte Schwefelsäure trägt man allmählich bei  $-16^{\circ}$  20 g gepulvertes Pyrogallolcarbonat ein, welches dabei in Lösung geht, und tropft bei derselben niedrigen Temperatur eine Mischung von 17 g rauchender Salpetersäure und 40 g concentrirter Schwefelsäure hinzu. Die Reaktionsmasse bleibt nun noch 3 Stunden in der Kältemischung stehen und wird dann unter Benutzung eines grossen

Gefässes auf Eis gegossen, dem man 5 g Harnstoff zusetzt. Dabei scheidet sich ein Krystallbrei ab, der offenbar aus dem Dinitropyrogallolcarbonat besteht, welches sich jedoch nicht isoliren lässt, weil es sich in Berührung mit dem Eis unter starkem Aufschäumen sofort zersetzt und in Kohlensäure und Dinitropyrogallol zerfällt. Letzteres wird nach beendeter Gasentwicklung abfiltrirt und aus heissem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, umkrystallisirt; aus demselben scheidet es sich in langen, gelben Nadeln vom Schmp.  $208^{\circ}$  ab. Die Verbindung ist leicht in Aether und Alkohol, schwer dagegen in Benzol, Chloroform und Wasser löslich; in Alkalien löst sie sich mit dunkelbrauner, in Wasser mit rothbrauner Farbe auf. Mit Eisenchlorid entsteht in der wässrigen Lösung eine grüne Färbung.

0.1741 g Sbst.: 0.213 g  $\text{CO}_2$ , 0.0304 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1126 g Sbst.: 13.7 ccm N ( $21^{\circ}$ , 719 mm).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7\text{N}_2$ . Ber. C 33.33, H 1.85, N 12.96.  
Gef » 33.37, » 1.94, » 13.09.

Triacetyl-4.6-dinitropyrogallol,  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}(\text{O}.\text{COCH}_3)_3$ .

Giebt man zu 2 g Dinitropyrogallol und 4 g Essigsäureanhydrid einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure, so erhält man unter lebhafter Säureentwicklung eine klare Lösung, aus der beim Erkalten das Triacetyldinitropyrogallol auskrystallisirt. Zur Reinigung löst man dasselbe in absolutem Alkohol auf, aus dem es sich in farblosen Blättchen vom Schmp.  $154^{\circ}$  abscheidet; es ist leicht löslich in Aether, weniger in Benzol und schwer in Alkohol; in Alkalien ist es in der Kälte unlöslich.

0.1538 g Sbst.: 11.1 ccm N ( $11^{\circ}$ , 721 mm.)

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{N}_2$ . Ber. N 8.19. Gef. N 8.16.

Salzsaures 4.6-Diamido-pyrogallol,  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}(\text{NH}_2.\text{HCl})_2$ .

In einem grossen Gefäss giesst man zu 30 g Dinitropyrogallol 375 g concentrirte Salzsäure und trägt nach und nach 120 g granulirtes Zinn ein; die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei, und es entsteht eine rothbraune Lösung. Plötzlich findet nun aber eine äusserst lebhaft Reaction statt, bei der die Flüssigkeit in's Sieden geräth und eine hellgelbe Farbe annimmt. Man kocht sie. eventuell unter Zusatz von noch etwas Zinn, jetzt noch so lange über freier Flamme, bis sie farblos wird, kühlt dann etwas ab und trägt Zink in dieselbe ein. Die vollkommen entzinnete Flüssigkeit (Schwefelwasserstoffprobe) wird schnell filtrirt, auf  $-16^{\circ}$  abgekühlt und bei dieser Temperatur mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, wobei sich in annähernd quantitativer Menge das salzsaure Diamidopyrogallol in farblosen Nadeln abscheidet. Zur Reinigung kann man das Salz in verdünnter Salzsäure auflösen

und daraus durch Einleiten von Salzsäuregas wieder ausfällen, was jedoch für die meisten Zwecke nicht nöthig ist.

Das Salz ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, unlöslich in concentrirter Salzsäure und Essigester.

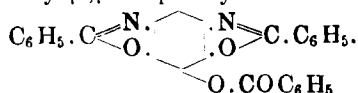
Die farblose, wässrige Lösung desselben oxydirt sich beim längeren Verweilen an der Luft und wird missfarben; mit Eisenchlorid giebt sie zunächst eine blaviolette Färbung, die aber bald verschwindet, indem ein dunkelbrauner Niederschlag entsteht; mit Alkalien oder Pyridin entsteht eine grüne Färbung.

0.2053 g Sbst.: 0.2398 g CO<sub>2</sub>, 0.0849 g H<sub>2</sub>O. — 0.3054 g Sbst.: 32.6 ccm N (11.5°, 721 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 31.44, H 4.37, N 12.23.

Gef. » 31.85, » 4.59, » 12.04.

Benzoyloxy- $\mu, \mu'$ -diphenyl-benzdisoxazol,



2 g salzsaures Diamidopyrogallol werden mit 12 g Benzoylchlorid unter Rückfluss im Oelbade erhitzt. Bei 160° beginnt eine lebhafte Gasentwicklung; man steigert nun die Temperatur des Oelbades allmählich und erhitzt schliesslich so hoch wie möglich. Nach ca. 2 Stunden hört dann die Salzsäureentwicklung auf; man lässt erkalten und kocht die Reaktionsmasse noch so lange mit absolutem Alkohol, bis das überschüssige Benzoylchlorid zersetzt ist, und filtrirt nach dem Abkühlen das entstandene Benzoyloxydiphenylbenzdisoxazol ab. Dasselbe ist in absolutem Alkohol und Benzol schwer löslich und krystallisirt aus Letzterem in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 291°. In verdünnter Alkalilauge ist es in der Kälte unlöslich.

0.1807 g Sbst.: 0.4966 g CO<sub>2</sub>, 0.0605 g H<sub>2</sub>O. — 0.1579 g Sbst.: 8.6 ccm N (12°, 720 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 3.70, N 6.46.

Gef. » 74.95, » 3.72, » 6.19.

Pentaoxy-benzol, C<sub>6</sub>H(OH)<sub>5</sub>

Eine farblose Lösung von 10 g salzsaurem Diamidopyrogallol in 150 ccm Wasser erhitzt man im Oelbade, dessen Temperatur auf 115° gehalten wird, unter Rückfluss 8 Stunden zum Sieden und leitet gleichzeitig einen Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit, die im Verlauf der Operation ganz dunkel wird, und die man nach Beendigung derselben über Schwefelsäure und Kali im Exsiccator zur Trockne verdunstet, wobei eine schwarz gefärbte Reaktionsmasse hinterbleibt. Dieselbe wird fein gepulvert und im Soxhlet'schen Apparate einige

Stunden mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben nur 0.5 g rohes Pentaoxybenzol.

Zur Reinigung wurde dasselbe in Essigester gelöst und mit Benzol wieder ausgefällt, wobei es in schwach violett gefärbten, mikroskopisch kleinen Nadelchen erhalten wird, die sich beim Erhitzen schwärzen. Die Verbindung, welche wir nur in geringer Menge und wohl nicht in vollkommen reinem Zustande in Händen hatten, ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Essigester, schwer in Wasser und nicht löslich in Benzol.

Von Alkalien wird sie mit grüner Farbe aufgenommen, und Eisenchlorid ertheilt der wässrigen Lösung eine dunkel rothbraune Färbung.

Das Pentaoxybenzol haben, wie in der Einleitung erwähnt wurde, Wenzel und Weidel schon vor uns dargestellt. Sie geben an, dass dasselbe farblose Krystalle bildet, schwer löslich in Wasser und fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln ist.

0.106 g Sbst.: 0.1753 g CO<sub>2</sub>, 0.0378 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 45.57, H 3.80.

Gef. » 45.10, » 3.96.

#### Pentaacetoxybenzol, C<sub>6</sub>H(O.CO.CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>.

Giebt man zu 0.25 g Pentaoxybenzol und 1 g Essigsäureanhydrid einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure, so reagiren die Substanzen unter Erwärmung auf einander, und es entsteht eine klare Lösung. Nach dem Erkalten fügt man Alkohol hinzu und filtrirt alsbald das Pentaacetoxybenzol, welches inzwischen auskrystallisirt ist, ab. Zur Reinigung löst man dasselbe in einer Mischung von absolutem Alkohol und Gasolin, aus der es sich beim Erkalten in farblosen Nadeln abscheidet, die bei 165° unter Zersetzung schmelzen.

Die Verbindung ist leicht in Aether, schwer hingegen in Alkohol, Gasolin und Wasser löslich. In verdünnter Alkalilauge ist sie in der Kälte unlöslich, beim Erwärmen damit entsteht jedoch eine blaue Lösung.

0.124 g Sbst.: 0.2374 g CO<sub>2</sub>, 0.058 g H<sub>2</sub>O. — 0.0502 g Sbst.: 0.0955 g CO<sub>2</sub>, 0.0208 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 52.17, H 4.35.

Gef. » 52.21, 51.88, » 5.19, 4.6.