

stehende Gebiete Anwendung finden, so liegt immer die Gefahr einer Überschätzung der Bedeutung dieses Forschungszweigs und seiner Ergebnisse sehr nahe. Vielleicht ist die Kolloid-Forschung diesem Schicksal nicht ganz entgangen. Es scheint mir aber, daß diese Forschung, auch in dem Lichte einer gesunden Kritik gesehen, schon jetzt so wertvolle Ergebnisse zu verzeichnen hat, daß wir berechtigt sind, in der eifrigen Bearbeitung dieses Gebietes ein Versprechen für wichtige künftige Fortschritte auf verschiedenen Gebieten der Naturwissenschaft und speziell der Chemie zu erblicken.

3. J. Herzig: Über Purpurogallin.

(Eingegangen am 20. Dezember 1913.)

Bei den Isoderivaten des Galloflavins war nur die Funktion eines Sauerstoff-Atoms nicht aufgeklärt, und ich habe seinerzeit¹⁾ schon darauf hingewiesen, daß man, je nachdem dieses Sauerstoff-Atom als Carbonyl- oder Hydroxyl-Sauerstoff angenommen wird, zum Stammkohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ oder $C_{10}H_8$ gelangt.

Weiterhin habe ich auf die Analogie im Gesamtverhalten mit dem Purpurogallin aufmerksam gemacht. Auch beim Purpurogallin, $C_{11}H_1O(OH)_4$, war nur noch ein Sauerstoff-Atom aufzuklären, wobei aber außerdem noch die von A. G. Perkin bestätigte Beobachtung von Nietzki und Steinmann vorlag, wonach Purpurogallin bei der Destillation mit Zinkstaub Naphthalin liefert.

Ich war seither begreiflicherweise bestrebt, dieses Sauerstoff-Atom zu charakterisieren, und habe diese beiden Stoffe und ihre Methylo-Derivate wiederholt der Einwirkung von Phenylhydrazin unterworfen. Leider konnte ich bisher kein positives Resultat erhalten.

Nun haben vor kurzem Nierenstein und Spiers²⁾ ein Tetraacetyl-purpurogallin-Phenylhydrazon beschrieben, und da ich aus bestimmten Gründen gerade die Acetylo-Derivate bis jetzt nicht mit Phenylhydrazin behandelt hatte, mußte diese Reaktion auch in der Gallo- und Isogalloflavin-Reihe einige Bedeutung erlangen. Vorerst wollte ich aber den Originalversuch von Nierenstein und Spiers wiederholen.

Die Angaben der genannten Autoren lauten:

0.8 g Tetraacetyl-purpurogallin in Eisessig gelöst und mit 0.8 g Phenylhydrazin wird $1\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Ziegelrote Nadeln aus Eisessig. Schmp. 254–258°. Ausbeute 1.24 g.

$C_{25}H_{22}O_8N_2$. Ber. N 5.85. Gef. N 5.70. <

¹⁾ M. 31, 803 [1910].

²⁾ B. 46, 3151 [1913].

Bei dem Versuche, den ich mit Hrn. Trenkle ausgeführt habe, wurde ein kleiner Überschuß von Phenylhydrazin verwendet (1 ccm statt 0.8 g) und dieses der warmen Lösung des Purpurogallinacetyl-Derivats in Eisessig zugesetzt. Es trat sofort Rotfärbung ein, und nach einiger Zeit schied sich auch ein roter krystallinischer Niederschlag aus. Dieser Niederschlag krystallisierte aus Eisessig in roten Nadeln, aber den Schmp. 254—258° konnten wir nicht beobachten, weil sich die Substanz schon bei ungefähr 230° zu schwärzen begann und bei 250° ganz schwarz und zersetzt aussah.

Die Substanz erwies sich als frei von Stickstoff und die Elementaranalyse lieferte die für Purpurogallin geforderten Werte.

4.357 mg, nach Pregl 9.62 mg CO₂ und 1.55 mg H₂O — 3.46 mg nach Pregl schätzungsweise 0.015 ccm N (17°, 757 mm), entsprechend 0.49% N.

C₁₁H₈O₃. Ber. C 60.00, H 3.63.

Gef. > 60.22, > 3.98.

Die Bestimmung des Stickstoffes ist außerdem noch in gewöhnlicher Art nach Dumas mit 0.378 g wiederholt worden. Es ergab sich eine nicht meßbare Menge eines Gases, welche auf 0.4—0.5 ccm geschätzt werden konnte.

Die Identität mit Purpurogallin anlangend, sei noch bemerkt, daß die Substanz mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte Tetraacetylo-purpurogallin liefert. Sie reagiert auch ganz glatt mit Diazomethan unter Bildung des Trimethylo-purpurogallins.

Wir haben den Versuch noch variiert. Einmal haben wir genau 0.8 g Tetraacetylo-purpurogallin mit genau 0.8 g Phenylhydrazin in der Kälte mit Eisessig vermischt und erst dann auf dem Wasserbade erwärmt. Die zweite Variation bestand darin, daß wir genau 0.8 g Phenylhydrazin zur heißen Lösung von genau 0.8 g Tetraacetylo-purpurogallin in Eisessig zusetzten. In beiden Fällen konnten wir nur die Bildung von Purpurogallin konstatieren. Die Ausbeute ist allerdings bei Anwendung von etwas mehr als 0.8 g Phenylhydrazin am besten.

Es ist möglich, daß Nierenstein und Spiers die für die Darstellung ihres Phenylhydrazons wesentlichen Bedingungen anzugeben vergessen haben. Es ist aber auch denkbar, daß die Purpurogalline verschiedener Herkunft doch nicht identisch sind. Ich bemerke daher, daß mein Purpurogallin nach Nietzki und Steinmann hergestellt wurde.

Wien, I. Chem. Universitäts-Laboratorium.