

#### 48. C. Graebe: Über Darstellung von Purpurogallin.

(Eingegangen am 24. Januar 1913.)

In den vor einiger Zeit erschienenen Abhandlungen von Nierenstein und Spiers, sowie von Herzig ist angegeben, daß zur Darstellung des Purpurogallins die Methode von Nietzki und Steinmann, Oxydation der Pyrogallussäure mittels Natriumnitrits und Essigsäure, angewandt wurde. Nach der ersteren ist es nicht gelungen, eine größere Ausbeute als 10—16% zu erzielen. Ich habe nun vor 10 Jahren die Beobachtung gemacht, daß die Ausbeute sich sehr erheblich steigern läßt, wenn man an Stelle von Essigsäure Ameisensäure anwendet. Ich hatte damals die Absicht, dieses Verfahren zugleich mit einer Untersuchung des Purpurogallins weiter auszuarbeiten, bin aber nicht mehr dazu gekommen. Ich teile daher jetzt meine Beobachtungen kurz mit.

Eine weitere Verbesserung, die, soviel ich weiß, bisher nirgends angegeben ist, beruht auf einem vollkommenen Luftabschluß bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Pyrogallussäure. Man erhält dann, sowohl bei Anwendung von Essigsäure wie von Ameisensäure, das Purpurogallin sofort vollkommen rein vom Schmp. 274°. Ein Umkrystallisieren mit oder ohne Zusatz von Tierkohle ist daher unnötig. Auch durch Elementaranalysen hatte ich mich überzeugt, daß das direkt erhaltene Produkt genau dieselben analytischen Resultate liefert wie die aus Eisessig oder Alkohol krystallisierte Verbindung. Es wurden ganz scharf mit der von Arthur George Perkin und Steven aufgestellten Formel,  $C_{11}H_8O_5$ , übereinstimmende Werte erhalten.

Bei einer Reihe vergleichender Versuche wurde bei Anwendung von Essigsäure im Maximum 20% Purpurogallin vom Gewicht der Pyrogallussäure, bei Ameisensäure 30—31% erhalten. Die Darstellungen wurden in einem Kolben ausgeführt, der mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen wurde. Durch eine bis in die Flüssigkeit hineinragende Röhre wurde die Luft durch Einleiten von Kohlensäure verdrängt, die auch während der Darstellung in langsamem Strom durchgeleitet wurde. Eine unmittelbar unter dem Stopfen endigende Röhre diente zum Austritt der Gase und ein Tropftrichter zum Einfließen der Nitritlösung, das allmählich unter Schütteln des Kolbens erfolgte. In den Kolben wurden 25 g Pyrogallol, 175 ccm Wasser, 18 g Ameisensäure<sup>1)</sup> (bei den Versuchen mit Essigsäure 23—24 g Eisessig) und in den Tropftrichter 28 g Natriumnitrit in 175 g Wasser gelöst hineingegeben. Eine Kühlung bei der Oxydation erwies sich nicht als notwendig.

<sup>1)</sup> Auf 100% berechnet.

Bei Anwendung von Essigsäure wurde bei diesen Verhältnissen 4.5—5 g Purpurogallin und bei Anwendung von Ameisensäure 7.4—7.7 g erhalten. Der Formel nach könnten 25 g Pyrogallussäure 21.8 g Purpurogallin liefern. Bei einem Versuch, bei dem die Pyrogallussäure mit der Nitritlösung in den Kolben gebracht war und die verdünnte Ameisensäure zuließ, wurde dasselbe Resultat erhalten wie beim Eintropfen der Nitritlösung in die saure Flüssigkeit. Beim Ersatz der organischen Säuren durch Salzsäure oder Schwefelsäure waren die Ausbeuten viel geringer.

#### 49. Geo. W. Heimrod: Aufspaltung des Diketo-piperazin-Ringes durch elektrolytische Reduktion.

(Eingegangen am 22. Dezember 1913.)

Bei einem Versuch, durch elektrolytische Reduktion des Glycin-anhydrids Derivate des Piperazins zu erhalten, ergab sich das überraschende Resultat, daß die reduzierte Lösung ammoniakalische Silberlösung schwärzte und Fehlingsche Lösung reduzierte. Diese Reaktionen legten die Vermutung nahe, daß die Reduktion zur Sprengung des Diketo-piperazin-Ringes und zur Bildung von  $\alpha$ -Amino-aldehyd geführt hatte. Zum Studium dieser interessanten Reaktion wurde versucht, die Bedingungen festzulegen, unter denen sie eintritt, und durch Herstellung und Analyse des entsprechenden Osazons mittels Phenylhydrazins das entstandene Produkt zu identifizieren.

##### 1. Reduktion des Glycin-anhydrids.

Zunächst zeigte sich nun, daß Natriumamalgam mit salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung des Glycin-anhydrids kein Produkt ergab, welches mehr als andeutungsweise Fehlingsche Lösung oder ammoniakalische Silberlösung reduzierte (im Gegensatz zu den von Fischer<sup>1)</sup> und Neuberger<sup>2)</sup> beschriebenen Reduktionen des salzsauren Glycin-äthylesters). Die Reduktion mit Aluminiumamalgam war ebenfalls ergebnislos. Es wurde daher die elektrolytische Reduktion an Platin-, platinierten Platin-, Kupfer-, Silber-, Gold-, Blei-, Cadmium-, Palladium- und Quecksilber-Kathoden vorgenommen. In allen Fällen war die Anode (aus Platin, Blei oder Acheson-Graphit) durch eine poröse Tonzelle (von 3.5 cm Durchmesser) mit halbkugelförmigem Boden vom Kathodenraum getrennt. Die Kathoden waren außer Thallium (in Stabform von Kahlbaum bezogen) runde Bleche von ca. 4 cm Durchmesser. Das Blei war reinstes Walzblei und nach den Angaben von Tafel und Friedrichs<sup>3)</sup> durch mehrmalige Oxy-

<sup>1)</sup> B. 41, 1019 [1908].    <sup>2)</sup> B. 41, 956 [1908].    <sup>3)</sup> B. 37, 3187 [1904]