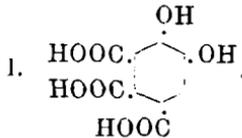


Leider ist in diesem Falle kaum Aussicht vorhanden, auf ähnlichem Wege zum Ziele zu kommen, da bei diesen Substanzen die Verschiedenheit im chemischen Verhalten des hydratisierten und des freien Anteils der Gesamtkonzentration zu fehlen scheint, die bei der Kohlensäure den Weg zu erfolgreicher Behandlung des Problems wies.

#### 140. J. Herzig: Über Galloflavin und Purpurogallin.

(Eingegangen am 14. März 1914.)

Dean und Nierenstein<sup>1)</sup> haben aus Purpurogallin durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure eine Substanz erhalten, die sie durch Analyse, Herstellung verschiedener Derivate und Abbau zur *m*-Hemipinsäure beziehungsweise Protocatechusäure als Dioxyhemimellitsäure (I.) charakterisiert haben.



Diese Reaktion war als großer Fortschritt zu begrüßen, insofern dadurch auf unserem Wege ein Naphthalinkern mit einer Einkohlenstoff-Seitenkette wahrscheinlich gemacht wurde. Durch diese Beobachtung war für mich aber auch die Möglichkeit gegeben, die Analogie des Galloflavins mit dem Purpurogallin präziser als bisher nachweisen zu können.

Zusammen mit Hrn. Trenkle habe ich nun bei der Oxydation des Galloflavins sowie des Isogalloflavins mit verdünnter Salpetersäure eine Substanz erhalten, welche in Nadeln krystallisierte, Krystallwasser enthielt und bei 100—104° schmolz. Die Substanz ließ sich auch, nach dem Vorgange von Dean und Nierenstein, durch Überführung in das Silbersalz und nachheriges Zersetzen des Silbersalzes mit Salzsäure reinigen und ergab den Schmp. 101—103°. Bei der Dioxyhemimellitsäure lauten die Angaben 103—104° beziehungsweise nach der Reinigung durch das Silbersalz 106—107°.

Die von uns dargestellte Verbindung ließ sich glatt mit Diazomethan methylieren, wie es auch Dean und Nierenstein von der Dioxyhemimellitsäure beschreiben, und das Reaktionsprodukt zeigte den konstanten Schmelzpunkt bei 54—56°. Die beiden Autoren

<sup>1)</sup> B. 46, 3868 [1913].

gaben 56—57° an. Wir haben das Methylderivat aus Petroläther statt aus essigsäurem Äthyl umkrystallisiert.

Auch die für den Dimethoxy-hemimellitsäure-trimethylester,  $(\text{H}_3\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}(\text{COOCH}_3)_3$ , sehr bemerkenswerte und auffallende Tatsache der vollkommenen Verseifbarkeit mit verdünnter Salzsäure konnten wir bei unserer Substanz bestätigt finden. Es resultierte in quantitativer Ausbeute eine Substanz vom Schmp. 100—103°, welche methoxylfrei war und mit der ursprünglichen Substanz gemischt keine Depression des Schmelzpunktes zeigte.

Nach diesem Tatsachenmaterial hätte man die Identität unserer Verbindung mit der Dioxy-hemimellitsäure von Dean und Nierenstein annehmen können. Bei näherer Untersuchung ergaben sich aber doch einige Differenzen. Unsere mit großer Sorgfalt ausgeführten Krystallwasser-Bestimmungen ergaben z. B. 28.94—29.01%  $\text{H}_2\text{O}$ , während  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O}$  27.10%  $\text{H}_2\text{O}$  verlangt (Dean und Nierenstein haben 27.44—28.17%  $\text{H}_2\text{O}$  gefunden). Beim Methyläther konnten wir konstatieren, daß er im Vakuum sehr stark flüchtig ist, während die genannten Autoren gar nichts davon erwähnen, ja nicht einmal angeben, wie die Substanz für die Analyse getrocknet wurde. Wir haben ferner, trotz dieser Flüchtigkeit (im Vakuum ca. 27% Gewichtsverlust pro 24 Stunden), welche bei der gewöhnlichen Methoxylbestimmung einen zu niedrigen Wert voraussehen läßt, doch noch mehr  $\text{OCH}_3$  erhalten als die Formel  $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}(\text{COOCH}_3)_3$  erfordert.

	Herzig-Trenkle	Berechnet	Dean-Nierenstein
OCH <sub>3</sub> . . . . .	51.34—51.41	49.67	49.07—50.36

Eine genaue Untersuchung ergab, daß die von uns dargestellte Verbindung nicht Dioxy-hemimellitsäure, sondern Oxalsäure ist. Der Mischschmelzpunkt mit Oxalsäure gibt keine Depression, der Mischschmelzpunkt des Methyloderivates mit dem Oxalsäure-methylester liegt bei 54—56°, liefert also ebenfalls keine Erniedrigung. Hr. Dr. Lieb (Graz) hat außerdem die Güte gehabt, den von uns dargestellten Methyläther nach Pregl zu analysieren.

3.755 mg Sbst.: 5.565 mg  $\text{CO}_2$ , 1.75 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $(\text{COOCH}_3)_2$ . Ber. C 40.67, H 5.08.  
 Gef. » 40.42, » 5.22.

Nachdem ich einige Zeit auf die von Hrn. Prof. Nierenstein mir in Aussicht gestellten Präparate vergeblich gewartet hatte, haben wir selbst die Darstellung der Dioxy-hemimellitsäure nach seinen Angaben aus Purpurogallin versucht. Dies ist uns nicht gelungen. Die dabei erhaltene Substanz schmolz bei 100—103°, ihr Methyläther bei 54—56° und die Mischschmelzpunkte mit Oxalsäure, beziehungsweise ihrem Methylester lieferten keine Depression.

Unter Darlegung der obwaltenden Verhältnisse habe ich mich neuerdings an Hrn. Prof. Nierenstein mit der Bitte gewendet, mir doch noch etwas von seinen Präparaten senden zu wollen. Diesmal erfolgte die Antwort, daß er unter den Umständen die Präparate nicht schicken werde.

Ungeachtet der schon erwähnten ähnlichen Eigenschaften der Oxalsäure und der Dioxy-hemimellitsäure von Dean und Nierenstein kann die Existenz der letzteren angesichts der in der Zusammensetzung und im Verhalten noch vorhandenen großen Differenzen nicht recht bestritten werden.

Es liegt also wieder die Möglichkeit vor, daß bei der Beschreibung der Darstellung irgend etwas Wesentliches anzugeben vergessen wurde. Da sich die Differenzen häufen<sup>1)</sup>, so ist es immerhin auch denkbar, daß es, je nach der Darstellung, doch verschiedene Purpurogalline gibt. Ich wiederhole infolgedessen meine Erklärung, daß ich alle meine Versuche mit einem nach Nietzki und Steinmann dargestellten Purpurogallin gemacht habe.

#### 141. Franz Sachs und L. Öholm:

#### Über Kondensationen der 1.2-Naphthochinon-sulfosäure-(4).

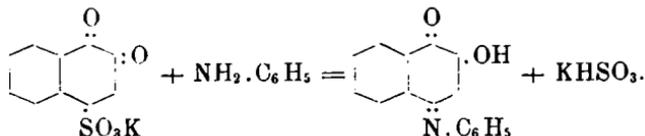
#### IV. Oxy-thionaphthen und Fluoren.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Königl. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. März 1914.)

Paul Ehrlich<sup>2)</sup> und der inzwischen verstorbene amerikanische Arzt C. A. Herter fanden vor zehn Jahren eine Reaktion der von O. N. Witt 1891 entdeckten 1.2-Naphthochinon-sulfosäure-(4), die der schon von Witt beobachteten Reaktion der Säure mit primären, aromatischen Aminen zur Seite zu stellen ist.

Wenn man eine wäßrige Lösung des Alkalisalzes der Säure z. B. mit Anilinwasser vereinigt, bildet sich sofort ein zinnoberroter Niederschlag, der auch noch in einer Verdünnung 1 : 300000 entsteht. Beim Ansäuern entwickelt sich schweflige Säure. Die Reaktion, die sich hier vollzogen hat, läßt sich folgendermaßen formulieren:



<sup>1)</sup> B. 46, 3601 [1913]; 47, 38 [1914].

<sup>2)</sup> H. 41, 379 [1904]; Journ. of exper. Medicine 7, No. 1, Febr. 1905.