

## Notiz über Mononitropyrogallol.

Von L. Barth.

(Aus dem I. Wiener Universitäts-Laboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1880.)

Leitet man in ätherische, in Eis gekühlte Pyrogallussäurelösung (20—30 Gr. Pyrogallussäure 250—350 ccm. Äther) so lange einen Strom von salpetriger Säure, bis vorgeschlagenes Barytwasser deutliche Trübung zu zeigen beginnt, was je nach der Stromstärke in 1—1½ Stunden geschieht, und hört dann mit dem Einleiten auf, so zeigt sich der Äther dunkelbraun gefärbt und enthält eine Anzahl von Derivaten gelöst, während sich eine fast schwarze, amorphe Masse am Boden des Kolbens und an der Entwicklungsröhre abgeschieden hat. Das entweichende Gas ist vollkommen farblos und besteht aus Stickoxyd.

Man bringt dann in den Kolben eiskaltes Wasser (etwas mehr als das Volumen des Äthers beträgt), und schüttelt. Das Gefäss muss geräumig sein, weil sonst das entweichende Gas ein Übersteigen veranlasst. Die wässrige Lösung, in welche auch die erwähnte schwarze, amorphe Masse übergegangen ist, ist ebenfalls tiefdunkel gefärbt, und wird von der ätherischen durch den Scheidetrichter getrennt. Letztere wird nochmals mit etwas Wasser geschüttelt, und die wässrigen Lösungen vereinigt ( $\alpha$ ). Der Äther hinterlässt nach freiwilliger Verdunstung eine braune, krystallinische Masse, die sich nach längerem Stehen mit Efflorescenzen bekleidet. Man verreibt nun diesen Rückstand mit kaltem Wasser, giesst die braune Lösung durch ein Filter und wiederholt diese Behandlung solange, bis das Wasser nicht mehr braun, sondern gelb erscheint. Der in kaltem Wasser ungelöste Körper wird nun mehrmals aus siedendem umkrystallisirt, und ist dann schon rein zur Analyse. Die Schwerlöslichkeit in kaltem, die Leichtlöslichkeit in heissem Wasser erleichtern seine Reindarstellung sehr. Es scheidet sich aus seinen heiss gesättigten, wässrigen Lösungen in kurzer Zeit in Form von langen, dünnen, bräunlichgelb gefärbten Nadeln aus. Beim langsamen Verdunsten

verdünnterer Lösungen erhält man ihn häufig in mehr als 2 Mm. dicken, compacten, 5—6 Ctm. langen Prismen, die dann eine dunkel olivenbraune Färbung besitzen. Er enthält Krystallwasser, das schon bei längerem Liegen an der Luft entweicht, schneller aber bei 100°. Die wasserfreien Krystalle haben eine schön sattgelbe Farbe.

Die Analyse zeigte, dass er die Zusammensetzung einer Mononitropyrogallussäure besitzt und lufttrocken mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Beim Erhitzen werden die Krystalle bei circa 185° bis 190° dunkel und schmelzen dann unter Zersetzung bei 205° (uncorr.)

- I. 0·3885 bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5949 Gr. Kohlensäure und 0·1101 Gr. Wasser.
- II. 0·6105 bei 100° getrockneter Substanz gaben 42 Ccm. Stickstoff, bei einer Temperatur von 21° und einem Barometerstande von 746·5 Mm.

|             | Gefunden |      | Berechnet für $C_6H_5(NO_2)O_3$ |
|-------------|----------|------|---------------------------------|
|             | I        | II   |                                 |
| in Proc. C. | 41·76    | —    | 42·10                           |
| H.          | 3·15     | —    | 2·92                            |
| N.          | —        | 7·71 | 8·19                            |

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·2905 Gr. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0268 Wasser.

|                 | Gefunden | Berechnet für $C_6H_5(NO_2)O_3 + H_2O$ |
|-----------------|----------|--|
| in Proc. $H_2O$ | 9·23     | 9·52                                   |

Bei längerem Stehen einer ausgeschiedenen Krystallisation in der Mutterlauge hatten sich auch messbare Individuen gebildet.

Herr Prof. v. Lang hatte die Freundlichkeit, die krystallographische Bestimmung derselben vorzunehmen. Er theilt darüber Folgendes mit:

System: rhombisch mit dem

$$\text{Axenverhältnisse: } a : b : c = 2 \cdot 842 : 1 : 0 \cdot 493$$

und den Flächen

$$(110), (101), (100).$$

Die Lösung der Krystalle in Wasser ist gelb, sie gibt mit Alkalien eine intensiv gelbrothe Färbung, die beim Verdünnen mit destillirtem Wasser mehr und mehr gelb wird, bei Zusatz von Brunnenwasser aber in Folge der gelösten Kalksalze ins carminrothe übergeht. Beim Versetzen einer wässrigen Lösung mit Kalkwasser erhält man sofort eine tiefdunkelrothe Färbung. Eisenchlorid gibt eine grüne, etwas ins Bräunliche ziehende Farbenreaction, die auf Zusatz von Soda röthlich wird.

Das Mononitropyrogallol lässt sich mittels Zinn und Salzsäure reduciren. Befreit man aber das farblose Reactionsproduct mittelst Schwefelwasserstoff vom gelösten Zinn, filtrirt und concentrirt die so resultirende salzsaure Amidoverbindung im Vacuum, so tritt Zersetzung ein, und es hinterbleibt ein dunkelbrauner, anscheinend amorpher, nicht einladender Rückstand. Dass dieser Rückstand nicht mehr unzersetztes Amidopyrogallol enthalte, beweist der Umstand, dass er eine sehr empfindliche Reaction, die diesem letzteren eigenthümlich ist, nicht mehr zeigt.

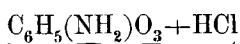
Versetzt man nämlich die ursprüngliche Lösung des salzsauren Amidoproductes mit etwas Kali- oder Natronlauge, so zeigt sich bald, beim Schütteln sofort, eine intensiv blaue, etwas ins Violette ziehende Färbung, die durch einige Zeit haltbar ist. Ammoniak bringt unter diesen Umständen anfangs eine blaue, beim Schütteln tief dunkelroth werdende Färbung hervor.

Diese Reaction ist so empfindlich, dass sie den Nachweis der geringsten Mengen des Amidoproductes gestattet.

Beim Stehen für sich wird die Lösung des salzsauren Amidopyrogallols bald dunkel und scheidet blaue Flocken aus, dampft man sie rasch im Wasserbade ein, so findet man an den Wänden der Schale dunkelblaue Massen ausgeschieden, während sich die Flüssigkeit intensiv blauviolett färbt. Beim Auskühlen krystallisiren dann aus der sehr concentrirten Lösung kurze verwachsene dunkelgefärbte Prismen, die in Wasser sehr leicht mit der genannten Farbe löslich sind. Beim Liegen wird die Substanz fast schwarz, löst sich nur zum Theil mehr mit brauner Farbe in Wasser und zeigt auch die empfindliche Reaction mit Alkalien nicht mehr.

Nur auf folgendem Wege konnte ich die salzsaure Verbindung in einer zur Analyse tauglichen Form erhalten.

Gewogene Mengen des Nitroproductes wurden, mit einem geringen Überschusse der berechneten Quantitäten Zinn und Salzsäure reducirt, das Reductionsproduct in passender Verdünnung mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat vom Schwefelzinn mit salzsaurem Gase übersättigt. Allmählig scheiden sich nadelförmige Prismen aus, die von der Lösung getrennt, schnell über Ätzkalk im Vacuum getrocknet werden. Sie sind bräunlich und färben sich beim längern Liegen grauschwarz. Sie enthalten keine Krystallwasser und besitzen die Zusammensetzung:



0.4782 Gr. der über CaO getrockneten Substanz gaben 0.3878 Gr. Chlorsilber.

| Gefunden in Proc. | berechnet |
|-------------------|-----------|
| Cl—20.06          | 20.00     |

Ich beabsichtige mir grössere Mengen dieser Verbindung darzustellen, um die Reaction der salpetrigen Säure auf dieselbe zu studiren.

Aus den Mutterlaugen des Nitropyrogallols kann man noch eine gewisse Menge desselben gewinnen. Ausserdem sind darin noch mindestens zwei Körper enthalten, die sich auch in den braunen Lösungen finden, welche beim Waschen des rohen Nitrokörpers mit kaltem Wasser erhalten wurden.

Die oben mit ( $\alpha$ ) bezeichneten, wässerigen Ausschüttelungen, die, nebenbei bemerkt, nicht eigentlich sauer reagiren, geben für sich mit Äther behandelt, an diesen noch eine gewisse Menge der Substanzen ab, welche auch in der ersten Ätherlösung sich finden, ausserdem noch, wie es scheint, eine vierte Verbindung, die aus Alkohol in braunen Krystallen erhalten werden kann. Lässt man diese wässerigen Lösungen dann nach Trennung vom Äther, bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten, so hinterlassen sie einen braunschwarzen, amorphen Rückstand. Die Trennung und Reinigung dieser verschiedenen Reactionsproducte ist noch nicht durchgeführt.