

Über die Condensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol

von

G. v. Georgievics.

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1899.)

Die Übertragung der Reaction, nach welcher die Phtaleine entstehen, auf die Bernsteinsäure, respective ihr Anhydrid, hat bekanntlich zu dem Baeyer'schen Succinein (aus Bernsteinsäureanhydrid und Resorcin) und dem Rhodamin S (aus Bernsteinsäureanhydrid und Dimethyl-*m*-Amidophenol) von Kahn und Mayert geführt. Über die Frage, ob sich auch das Pyrogallol mit Bernsteinsäureanhydrid zu einem, dem Gallein analogen Farbstoff condensiren lässt, ist mir nur eine kurze Angabe von Baeyer¹ bekannt, nach welcher durch Erhitzen der genannten Körper mit concentrirter Schwefelsäure ein Farbstoff gebildet wird, der gebeizte Stoffe etwas unreiner als Gallein anfärbt.

Nach den Erfahrungen, die ich beim Studium der Condensation von Oxalsäure und Resorcin² gemacht hatte, erschien es wahrscheinlich, dass auch bei der Condensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol je nach den hierbei eingehaltenen Bedingungen ganz verschiedene Producte entstehen dürften. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Man erhält bei der Condensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol, durch Erhitzen für sich allein oder mit concentrirter Schwefelsäure, der Hauptsache nach einen Farbstoff, der

¹ Berl. Ber., 4, 664.

² Mittheilungen des Technologischen Gewerbemuseums in Wien, 1898, Heft 11 und 12, S. 365—370.

Thonerdebeizen röthlichbraun anfärbt, aber mit Gallein keine Ähnlichkeit besitzt. Daneben entstehen in beiden Fällen noch zwei Farbstoffe, wovon der eine Thonerdebeizen bräunlichgelb und der andere ziegelroth anfärbt. Von diesen drei Farbstoffen, deren Eigenschaften zu einem näheren Studium nicht einladen, möchte ich den zuletzt genannten deshalb nochmals erwähnen, weil er die absonderliche Eigenschaft besitzt, auf einem mit Thonerde- und Eisenbeizen bedruckten Stoff nur die ersteren anzufärben, und weil ein ähnlicher Farbstoff, mit derselben Eigenthümlichkeit, als ein Oxydationsproduct von Hämatein auftritt.

Condensirt man aber Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol mit geschmolzenem Chlorzink, so erhält man neben den oben genannten Producten das gesuchte Analogon des Galleins und ausserdem noch einen farblosen Körper, der aber auch ein Farbstoff ist, insofern er die Eigenschaft hat, Beizen anzufärben.

Die Condensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol verläuft demnach sehr complicirt, und beschränkte ich mich daher auf die Isolirung und Untersuchung der zwei zuletzt genannten Substanzen. Die Arbeit bot aber auch trotz dieser Einschränkung viel Schwierigkeiten, die jedenfalls nicht im Verhältniss zu der schliesslichen geringen wissenschaftlichen Ausbeute standen.

Das Pyrogalloisuccinein entsteht durch Condensation von 1 Molekül Bernsteinsäureanhydrid mit 2 Molekülen Pyrogallol und verhält sich als Farbstoff dem Gallein ausserordentlich ähnlich. Die Eisen-, Aluminium- und Chromlacke der zwei Farbstoffe sind in ihrer Nuance fast nicht von einander zu unterscheiden; doch sind die Färbungen des Galleins durchwegs etwas lebhafter. In der Lichtechtheit ist das Pyrogalloisuccinein (respective sein Chromlack) dem Gallein etwas überlegen.

Seine geringe Löslichkeit in den gebräuchlichen Solventien erschwerte sehr die Reinigung des neuen Farbstoffes; sie wurde überhaupt nur durch den Umstand ermöglicht, dass der Farbstoff die Eigenschaft hat, unter gewissen Umständen mit Mineralsäuren krystallisirte Verbindungen zu geben. In Alkalien

löst sich derselbe mit schön blauer Farbe, die durch Oxydation bald braun wird. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Pyrogallolsuccinein bis gegen 100° C. nicht merklich verändert; auf höhere Temperaturen erhitzt, geht der Farbstoffcharakter völlig verloren, während unter diesen Umständen das Gallein bekanntlich in Cörulein übergeht. Bei der Reduction des Pyrogallolsuccineins mit Zinkstaub und Natronlauge geht die blaue Farbe der Lösung in gelbbraun über; sie wird aber durch den Sauerstoff der Luft sofort wieder in Blau verwandelt, und zwar viel rascher als dies beim Gallein, bei dem analogen Versuch, der Fall ist. Bei dem Versuche, aus dem Pyrogallolsuccinein durch Erhitzen auf 180° C. Wasser abzuspalten, wie dies Baeyer¹ beim Gallein mit Erfolg gethan hat, trat unter starkem Gewichtsverlust Schwärzung des Farbstoffes ein und verlor derselbe seine Löslichkeit in Alkali.

Das zweite Product der Condensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol mit Chlorzink, das untersucht wurde, ist, wie schon oben erwähnt, eine vollkommen farblose, gut und leicht krystallisirende Substanz, die sich ebenfalls durch ihre Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln auszeichnet. Bemerkenswerth ist ihre, bei einem weissen Körper gewiss seltene Eigenschaft, Beizen anzufärben. Auch das Nencki'sche Gallacetophenon, mit welchem der neue Farbstoff zunächst vergleichbar erscheint, ist auch nach wiederholter Reinigung nie ganz farblos, sondern immer schwach bräunlich-gelb gefärbt. Die Beizenfärbungen des neuen Farbstoffes sind den des Gallacetophenons sehr ähnlich.²

Die Bildungsweise und Constitution dieses Condensationsproductes betreffend, wären zunächst die beiden Formeln $C_{16}H_{14}O_8$ und $C_{10}H_8O_5$ in Betracht zu ziehen. Nach der ersten wäre der Farbstoff durch Condensation von 1 Molekül Bernsteinsäureanhydrid mit 2 Molekülen Pyrogallol, nach der zweiten Formel aus 1 Molekül Bernsteinsäureanhydrid mit 1 Molekül Pyrogallol, in beiden Fällen unter Austritt von 1 Molekül Wasser, entstanden.

¹ Ber. Berl., 4, 663.

² Thonerdebeizen werden gelb, Eisenbeizen grau angefärbt.

Versuche, die eigenthümliche Reaction, welcher das Digallacyl seine Entstehung verdankt, auf andere aromatische Phenole auszudehnen, ergaben nicht das gewünschte Resultat.

Experimentelles.

Die Condensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol, sowie auch die Aufarbeitung der Reactionsmasse wurde in verschiedener Weise vorgenommen, je nachdem als es sich darum handelte, das Pyrogallolsuccinein oder das Digallacyl darzustellen.

Pyrogallolsuccinein. 10 g Bernsteinsäureanhydrid werden mit 20 g Pyrogallol und 8—10 g geschmolzenem Chlorzink durch mehrere Stunden auf circa 170° C. erhitzt. Das ganz schwarz gefärbte, harzartig zähe Reactionsproduct wird mit Alkohol so lange verrührt und schwach erwärmt, bis fast vollständige Lösung eingetreten ist. Die Lösung wird in Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag nach dem Filtriren in Soda gelöst und nach abermaligem Filtriren mit Salzsäure ausgefällt. Die letzten Operationen: Lösen in Soda und Fällen mit Salzsäure werden wiederholt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, getrocknet, wieder gewaschen und schliesslich nach nochmaligem Trocknen mit immer frischen Mengen Alkohol so lange ausgekocht, bis dieser kaum mehr gefärbt wird. Nach dieser Behandlung ist das Pyrogallolsuccinein von den in der Einleitung erwähnten, gleichzeitig entstehenden Farbstoffen befreit und nur mehr durch eine schwarze Substanz verunreinigt, von welcher es durch Überführung in sein gut krystallisirendes Sulfat getrennt werden kann.

Zu diesem Zwecke wird es in kleinen Portionen mit concentrirter Schwefelsäure kalt oder lauwarm verrieben, wobei schliesslich fast vollständige Lösung eintritt. Diese Lösung wird nach dem Filtriren einige Tage ruhig stehen gelassen. Nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit mit dunkelstahlblauen glitzernden Krystallen, die mit schwarzen amorphen Flocken vermischt sind, erfüllt. Von den letzteren können die specifisch schwereren Krystalle durch Abschleppen mit starker Schwefelsäure fast vollkommen getrennt werden. Durch nochmaliges Auflösen der Krystalle in concentrirter Schwefelsäure erhält

man nach längerem Stehen der Lösung eine vollkommen reine und homogene Krystallisation der Schwefelsäureverbindung des Pyrogallolsuccineins.

Diese Substanz krystallisirt, wie schon erwähnt, in dunkelblauen Krystallen; unter dem Mikroskop betrachtet, stellen sie sich als grosse bräunlichgelbe Platten dar. Durch Wasser werden sie unter Abscheidung des freien Pyrogallolsuccineins, in amorphem Zustande, zersetzt. Diese Verbindung konnte nicht analysirt werden, weil eine vollständige Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure ohne theilweise Zersetzung nicht möglich war. Das aus dem Sulfat dargestellte Pyrogallolsuccinein gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·2687 g Substanz (bei 120—130° C. getrocknet) gaben 0·5673 g Kohlensäure und 0·0942 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_8$
C	57·57	57·48
H	3·90	4·16

Das Pyrogallolsuccinein ist ein rothbraunes Pulver; es ist so gut wie unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; beim Auflösen in Pyridin wird es verändert. Beim Erhitzen auf 180° C. wird es vollkommen zersetzt. Durch Reduction mit Natronlauge und Zinkstaub konnte kein krystallisiertes Reductionsproduct erhalten werden. Mit Alkohol und etwas concentrirter Salzsäure einige Zeit gekocht, geht es vollkommen in Lösung, und nach dem Erkalten scheidet sich aus derselben eine Verbindung von 1 Molekül Pyrogallolsuccinein mit 1 Molekül Salzsäure in Form von metallisch glänzenden Kryställchen ab, die, unter dem Mikroskope betrachtet, braungelbe Platten darstellen. Bei 105—110° C. wird aus dieser Verbindung die Salzsäure quantitativ abgespalten, wobei Form und Farbe der Krystalle erhalten bleibt.

0·115 g Substanz hatten beim Erhitzen auf 105—110° C. 0·0116 g an Gewicht verloren.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für 1 Molekül Salzsäure
10·08	9·85

Die directe Bestimmung der Salzsäure ergab:

0.1716 g Substanz (lufttrocken) gaben 0.0609 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_8.HCl$
HCl	9.03	9.85

Digallacyl. Zur Darstellung dieses Körpers wurden 10 g Bernsteinsäureanhydrid und 20 g Pyrogallol zunächst auf circa 150° C. erhitzt und dann circa 8 g geschmolzenes feingepulvertes Chlorzink zugesetzt. Die Bildung des Digallacyls fängt sofort an, wie an einer herausgenommenen Probe leicht constatirt werden kann. Dennoch gelang es nicht, trotz mannigfacher Variirung der Versuchsbedingungen, die Ausbeute über 15—20% zu bringen. Je länger und je höher man erhitzt, desto mehr entstehen von den oben besprochenen Farbstoffen.

Die Schmelze wurde meist nach 10—20 Minuten langem Erhitzen in wenig kochendem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst und diese Lösung etwa 2 Tage lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich das entstandene Digallacyl zum grössten Theil, in sehr stark verunreinigtem Zustand abgeschieden. Dieses Rohproduct wird abgesaugt, auf Thonteller gestrichen und nach vollständigem Eintrocknen das Digallacyl durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol von den Verunreinigungen befreit. Aus diesen Lösungen scheidet sich das Digallacyl in Form von schwach bräunlichen Nadeln ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen weiss werden. Da es aber in Alkohol ausserordentlich schwer löslich ist, so ist auch seine Reindarstellung eine ziemlich langwierige Arbeit.

Das Digallacyl krystallisirt aus Alkohol in feinen glänzenden Nadeln, die meist büschelförmig vereinigt auftreten. Aus Eisessig scheidet es sich in silberglänzenden Kryställchen (mikroskopisch prismatische Nadeln oder rhombische Plättchen) ab. In den anderen, im Laboratorium gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es meist ganz unlöslich; in geringen Mengen löst es sich in Phenol, Nitrobenzol und Naphtalin. Im Capillarrohr erhitzt, fängt es bei circa 270° C. an, sich dunkel zu färben, ohne zu schmelzen. In Natriumbicarbonat ist es

unlöslich; erst bei längerer Einwirkung ist eine geringe Veränderung (Gelbfärbung) zu constatiren. In Sodalösung hingegen ist es leicht mit gelber Farbe löslich. In starker Natronlauge löst es sich mit gelber Farbe und färbt sich die Lösung durch Oxydation rasch grünlich, unter Abscheidung von grünen Flocken. Wenn man diese Lösung sofort nach ihrer Bereitung in eine Säure eingiesst, so scheidet sich unverändertes Digallacyl ab. Es enthält also keinen leicht aufspaltbaren Ring. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt es eine sehr schöne Farbenreaction. Es löst sich in der Kälte mit gelber Farbe, und bei gelindem Erhitzen schlägt die Farbe fast momentan in ein intensives Violett, etwa von der Nuance eines stark rothstichigen Methylvioletts, um. Offenbar handelt es sich hier um eine Oxydation, weil man durch Versetzen einer kalten Lösung von Digallacyl in concentrirter Schwefelsäure mit etwas Eisenchlorid denselben Farbenumschlag auch ohne Erhitzen der Lösung hervorbringen kann. Bei vorsichtigem Verdünnen (unter Kühlung) dieser violetten Lösung scheidet sich eine in Wasser leichtlösliche Substanz in Form von grünen Flocken ab. Dieselbe löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit derselben violetten Farbe.

Diese Reaction erinnert an einige ungesättigte Ketone, z. B. an das Anhydrobisoxydiketohydrinden,¹ an das Dipiperonalaceton von Haber² etc. Es könnte also hiebei aus dem Digallacyl ein ungesättigtes Diketon entstanden sein. Dasselbe könnte wahrscheinlich leicht in krystallisirtem Zustande in Form seiner Phenylhydrazinverbindung (siehe weiter unten) erhalten werden. Durch andere Arbeiten verhindert, ist aber die weitere Verfolgung dieser Reaction aufgegeben worden. Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Digallacyl⁵ in Eisessig gelöst, bleibt dasselbe unverändert. Auch bei der Einwirkung von Zinkstaub auf in Ätzalkalien gelöstes Digallacyl tritt keine Reduction, sondern nur eine theilweise Oxydation ein, wie denn überhaupt das Digallacyl in seinen alkalischen Lösungen durch den Sauerstoff der Luft sehr leicht oxydirt wird. Die Destillation über

¹ Jos. Landau, Berl. Ber., 1898, S. 2094.

² Berl. Ber., 24, 617.

Zinkstaub lieferte kein fassbares Product. Bei der Elementaranalyse wurden folgende Zahlen erhalten:

- I. 0·2669 g Substanz gaben 0·563 g Kohlensäure und 0·1048 g Wasser.
 II. 0·2395 g Substanz gaben 0·5074 g Kohlensäure und 0·0892 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{16}H_{14}O_8$
C	57·51	57·70	57·48
H	4·36	4·13	4·16

Acetylierung des Digallacyls. Kocht man dieses circa $1\frac{1}{2}$ Stunden lang mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid, so erhält man beim Eingiessen der Lösung in Wasser eine klebrige Ausscheidung eines Acetylproductes, welche allmähig, besonders beim Verreiben mit Wasser, krystallinisch wird. Aus Eisessig umkrystallisirt, erhält man mikroskopische Nadelchen, deren Enden zugespitzt sind. Die Substanz schmilzt bei 230—231° C. und ist zufolge ihrer leichten Löslichkeit in kalter Sodalösung als ein unvollständig acetyliertes Product aufzufassen. Die Acetylbestimmung gab Zahlen, welche zwischen denen eines Tetra- und Pentacetylderivats stehen:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_4O_8$	$C_{16}H_9(C_2H_3O)_5O_8$
C_2H_3O	36·62	34·2	39·5

Herr Dr. Wenzel hatte die Liebenswürdigkeit, die Acetylbestimmung dieser Verbindung, sowie auch die der weiter unten beschriebenen, nach seiner Methode vorzunehmen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

Mit concentrirter Schwefelsäure zeigt das Acetylproduct dieselbe charakteristische Farbenreaction wie das Digallacyl selbst.

Durch Kochen des Digallacyls mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man zwar ein in Alkalien unlösliches Product. Dasselbe krystallisirt aber nicht und zeigt auch nicht die charakteristische Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure. Ein vollständig acetyliertes Product erhält man, indem

man das Digallacyl durch mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid kocht. Dasselbe ist fast unlöslich in Alkohol, in Eisessig hingegen sehr leicht löslich. Es wurde umkrystallisirt durch Auflösen in Eisessig und Versetzen der heissen Lösung mit Alkohol. Man erhält nach einigem Stehen der Lösung eine Krystallisation, die aus mikroskopischen Prismen besteht, welche auch nach wiederholter Krystallisation bei 170—171° C. schmelzen, wobei aber einige Grad früher ein Sintern eintritt. In Sodalösung ist es unlöslich. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt es die für das Digallacyl charakteristische Farbenreaction. Die Acetylbestimmung nach Dr. Wenzel's Methode ergab:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8(C_2H_3O)_6O_8$
C_2H_3O	43·57	44·01

Die Substanz ist daher das Hexacetylderivat des Digallacyls.

Digallacylosazon. Man erhält diese Verbindung, wenn man das Digallacyl mit Phenylhydrazin und Alkohol so lange kocht, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Das entstandene Product kann durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol sehr leicht rein, in Form von büschelförmig gruppirten, schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten werden. Dieselben bestehen aus Prismen, die an den Enden pyramidal zugespitzt sind.

Im Capillarrohr erhitzt, fängt die Substanz bei circa 190° C. an sich dunkel zu färben; bei 206—207° C. tritt plötzliche Zersetzung unter Schwarzfärbung und starkem Aufschäumen ein. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt sie die für das Digallacyl charakteristische Farbenreaction; nach einiger Zeit scheiden sich aus dieser Lösung Krystalle ab. Der Analyse zufolge ist sie das Osazon des Digallacyls und enthält ein Molekül Krystallalkohol:

0·3185 g Substanz hatten beim Trocknen bei 105—110° C. unter schwacher Braunfärbung 0·0413 g an Gewicht verloren.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für 1 Moleküle Krystallalkohol
	12·96	13·37
		31*

460 G. v. Georgievics, Condensation von Bernsteinsäureanhydrid.

0·2355 g Substanz (bei 105—110° C. getrocknet) gaben 0·563 g Kohlensäure und 0·1066 g Wasser.

Stickstoffbestimmung: 1. $s = 0·286$ g, $v = 28·5$, $t = 19·5^\circ$, $b = 717$, $w = 16·86$. 2. $s = 0·2769$ g, $v = 26·2$, $t = 19·5$, $b = 736$, $w = 16·86$.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{26}N_4O_6$
	I	II	
C	65·18	—	65·36
H	5·01	—	5·06
N	10·76	10·5	10·89.