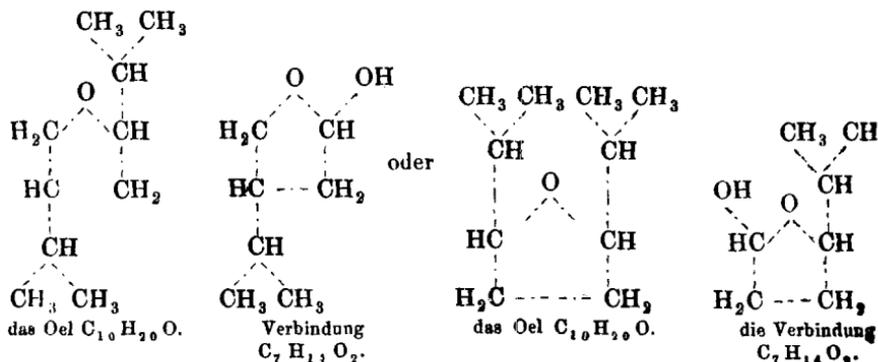


so steht die Säure $C_7H_{14}O_2$ zu dem Oel in folgender Beziehung:



Welche von beiden Constitutionsformeln der Verbindung $C_7H_{14}O_2$ resp. dem Diamylen zukommt, lässt sich im Augenblick noch nicht entscheiden. Mit Annahme der Formel I. für das Diamylen lässt sich die Bildung eines sauren Körpers von der Zusammensetzung $C_7H_{14}O_2$ nicht wohl denken.

Der schwachsaure Charakter dieser eigenthümlichen, mit der Oenanthsäure isomeren Säure lässt sich leicht verstehen, wenn man sich vorstellt, dass sie ein Carboxyl enthält, in welchem eine Sauerstoffaffinität durch 1 Atom Wasserstoff ersetzt ist.

Ich behalte mir vor, weitere Mittheilungen über die Abkömmlinge des Diamylens in einer ausführlichen Abhandlung zu publiciren.

Erlenmeyers Laboratorium in München, den 18. Juni 1870.

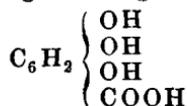
181. E. Priwoznik: Zur Kenntniss der Bromgallussäure.

(Eingegangen am 24. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Nach den Versuchen von Nachbauer *) lassen sich in der Gallussäure vier Atome Wasserstoff durch Acetyl und analoge Radicale ersetzen.

Hlasiwetz **) und gleichzeitig Grimaux ***) fanden, dass dagegen nur zwei Atome Brom in sie einführbar sind.

Die jetzt wohl ganz allgemein angenommene Formel



ist durch diese Thatsache mit begründet.

*) Journ. f. pr. Chem. LXXII, 431.

**) Annal. d. Chem. CXLII, 249.

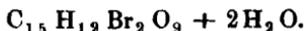
***) Annal. d. Chem. V. Supplement, 233.

Dieselbe lässt es auch möglich erscheinen, einerseits in die Dibromgallussäure noch vier Moleküle Acetyl, sowie andererseits in die Tetracetyl-gallussäure noch zwei Atome Brom einzuführen.

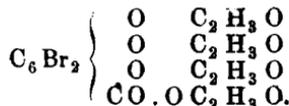
Nach meinen Erfahrungen gelingt nun zwar das erstere ganz leicht, auffälliger Weise aber nicht auch das letztere.

Bromgallussäure und Acetylchlorid.

Acetylchlorid löst unter stetiger Salzsäureentwicklung die Säure zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit auf. Erwärmt man nach beendeter Reaction in einer offenen Schale, um das überschüssige Chlorid zu verdampfen, so erhält man einen Rückstand, der beim Erkalten krystallinisch wird, sich in siedendem Wasser löst, und daraus umkrystallisirt werden kann. Während des Abkühlens trübt sich die Flüssigkeit milchig und bald darauf klärt sie sich wieder unter Bildung hübscher nadelförmiger Krystalle. Diese gehören einer Gallussäure an, deren Wasserstoff theils durch Acetyl, theils durch Brom ersetzt ist. Die Analyse derselben führte zur Formel:



Die Substanz ist demnach Bibromtetracetyl-gallussäure:



Die schwachglänzenden, farblosen Krystalle lösen sich im kalten Wasser sehr wenig, völlig im siedenden, leicht in Alkohol und Aether. Ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette, schnell grün werdende Färbung. Sie schmelzen unter Wasser bei 91° C. Wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, beginnen sie sich zu zersetzen.

Tetracetyl-gallussäure und Brom.

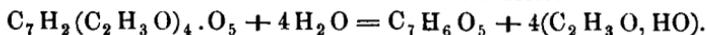
Reibt man Tetracetyl-gallussäure in einer Reibschale mit Brom zusammen, so findet gar keine Einwirkung statt. Man weiss, dass aus Gallussäure unter diesen Umständen mit Leichtigkeit Bibromgallussäure entsteht. Es bildet sich kein Bromwasserstoff, und wenn das hinzugebrachte Brom verdunstet ist, und man den Rückstand wieder umkrystallisirt, erhält man Tetracetyl-gallussäure mit all ihren früheren Eigenschaften. Auch die Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Acetylpyrogallussäure hat keinen besseren Erfolg.

Modificirt man den Versuch so, dass man eine wässrige Lösung der Tetracetyl-gallussäure mit der nöthigen Menge Brom in eine Röhre einschmilzt, die man im Wasserbade erhitzt, so beobachtet man, dass sich im Anfange eine ölig zähe Schicht am Boden absetzt, die beim weiteren Erwärmen allmählig wieder verschwindet. Zuletzt hat man eine braune Flüssigkeit, die über einer kleinen Menge eines schwarzen

fast kohligen Rückstandes steht. Beim Oeffnen der Röhre entweicht kein Gas. Die Flüssigkeit giebt an Aether das neugebildete Product ab, und der Aether hinterlässt es beim Verdunsten als eine syrupartige, stark sauer riechende Masse, in der sich beim Stehen Krystalle bilden, die sich im Wasser löst, und durch Thierkohle entfärbbar ist.

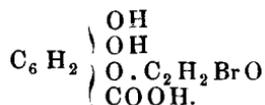
Die entfärbte Flüssigkeit unter der Luftpumpe verdunstet, setzt büschelförmige Krystalle an, die nach Analyse und Reactionen nichts anderes sind, als regenerirte Gallussäure.

Es ist demnach die Tetracetyl-gallussäure unter dem Einflusse des Broms ebenso, nur schneller zersetzt worden, wie sie bei hoher Temperatur durch Wasser allein zersetzt werden müsste:



Gallussäure und gebromtes Bromacetyl.

Da Chloracetyl, wenn es auf Gallussäure einwirkt, so leicht Tri- und Tetracetyl-gallussäure bildet, so liess sich annehmen, dass durch gebromtes Bromacetyl in entsprechender Weise Bromacetyl-gallussäure entstehe. Die Reaction verläuft ziemlich heftig und es bildet sich, führt man sie in einem Kolben im Wasserbade zu Ende, eine zähe bernsteingelbe Flüssigkeit, die mit kaltem Wasser behandelt, sich in ein knetbares, fast ungefärbtes Harz verwandelt. Dieses ist im wesentlichen die gesuchte Verbindung, gänzlich unlöslich im Wasser, nur löslich in grossen Mengen von heissem Weingeist, aus dieser Lösung durch Wasser wieder flockig fällbar, nicht daraus krystallisirend, sondern firnissartig eintrocknend. Dabei zersetzt sich ein Theil der Substanz, wie man aus dem heftigen, die Respirationsorgane afficirenden Geruch schliessen muss, welchen die Lösung beim Stehen entwickelt. In seiner harzigen Form wird der Körper nach einiger Zeit spröde und brückelich, und beginnt sauer zu riechen. Bei der Unmöglichkeit ihn chemisch rein darzustellen, musste man sich begnügen, die spröde Masse mit Wasser zu einem Schlamm zu zerreiben, mit Wasser gut auszuwaschen und unter der Luftpumpe zu trocknen. Das so erhaltene weisse Pulver ist der Analyse nach:



Bibromgallussäure mit Silberoxyd.

Ein Versuch, das Brom der Bibromgallussäure durch Hydroxyl auszutauschen, indem man die Säure in warmer wässriger Lösung mit Silberoxyd behandelte, gab das gesuchte Product nicht. Die Umsetzung geht viel tiefer; es entwickelt sich sofort beim Eintragen des Silberoxydschlammes reichlich Kohlensäure, es bildet sich Bromsilber und in der Flüssigkeit bleibt Pyrogallussäure gelöst.

Bibromgallussäure und Anilin.

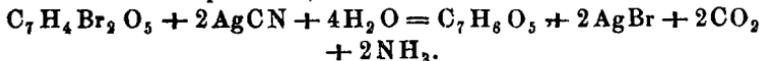
Trockene Bromgallussäure mit Anilin in einem Kölbchen übergossen, so dass die Masse dick breiig wird, und schwach erwärmt, reagirt auf das Anilin unter Erhitzung und Gasentwicklung. Die Masse wird schwarz, theerig. Als die Einwirkung zu Ende war, wurde mit Wasser ausgekocht und heiss filtrirt. Auf dem Filter blieb ein, nach dem Erkalten schwarzes, brüchiges Pech, das Filtrat war dunkel schmutziggrün; es liess sich mit Kohle ziemlich entfärben und gab eingedunstet Krystalle, die von der braunen Mutterlauge getrennt und für sich gereinigt, wieder nichts anderes waren, als Gallussäure, wie durch vergleichende Versuche leicht nachzuweisen war.

Bibromgallussäure und Cyanmetalle.

Es gelingt nicht dadurch, dass man diese beiden Verbindungen auf einander wirken lässt, Cyangallussäure zu erhalten. Die Anwendung von Cyankalium allein verbietet sich durch die Alkalinität der Verbindung und die dadurch bedingte weiter gehende humifizirende Wirkung. Die Substanzen werden dunkelbraun und reine Zersetzungsproducte sind so nicht gewinnbar. Besser eignet sich schon das Doppelsalz Cyansilbercyankalium. Bringt man Bibromgallussäure mit einer solchen Menge dieses Salzes, dass der Silbergehalt hinreicht, um Bromsilber zu geben, und etwas Wasser in einer Röhre zusammen, die man zuschmilzt und im Wasserbade erhitzt, so setzen sich die Verbindungen wirklich unter Bildung von Bromsilber um, und zwar ist es bemerkenswerth, dass das Bromsilber dabei stets krystallinische Form annimmt. Nach beendigter Reaction liegt es als ein sandiges, schweres Pulver am Boden, welches unter dem Mikroskope die reinsten Formen zeigt*), und darüber steht eine braune Flüssigkeit. Beim Oeffnen der Röhre entweicht immer etwas Gas. Die braune vom Bromsilber getrennte Flüssigkeit giebt nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure an Aether das zweite hier gebildete Zersetzungsproduct ab. Nach dem Verjagen des Aethers, dem Reinigen durch Kohle und öfteren Umkrystallisiren erweist sich auch dieses wieder nur als Gallussäure. Es hat mit der gewöhnlichen Gallussäure alles gemein, ausser der Art des Krystallisirens. Während die gewöhnliche Gallussäure bekanntlich meistens in kugeligen Aggregaten feiner Nadeln anschieft, wurde die so regenerirte Gallussäure jedesmal in der Form soliderer dicker, glänzender, spröder Nadeln erhalten, etwa so, wie Gallussäure sonst aus Weingeist zu krystallisiren pflegt. Aus gefärbten Mutterlaugeu wurde sie mehrmals in der Form vierseitiger, sehr regelmässiger Blättchen beobachtet, die jedoch nach dem Reinigen und Umkrystallisiren wieder prismatische Form annahmen.

*) Es gab durch Wasserstoff reducirt 57.7 pCt. Silber, berechnet ist 57.5.

Der Krystallwassergehalt war 9.6 pCt. (ber. 9.5). Man sieht, der Prozess verläuft auch in diesem Falle nicht unter Bildung eines neuen Substitutionsproductes, sondern er ist einfach:



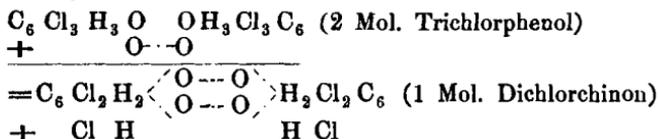
Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

182. P. Weselsky: Ueber eine neue Bildungsweise der Chinone. (Eingegangen am 24. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Aus einer grösseren Versuchsreihe über die Bildung von Chinonen und deren Derivate, die ich auf Veranlassung von Prof. Hlasiwetz unternommen habe, theile ich vorläufig eine der hauptsächlichsten Thatsachen mit, um mir dadurch die ungestörte Fortsetzung meiner Arbeit zu sichern.

Aus mehrfach gechlorten Phenolen kann durch Sauerstoff Chlorwasserstoff eliminirt oder verdrängt werden, und es entstehen dadurch unmittelbar Derivate des Chinons. Den dazu erforderlichen Sauerstoff liefert am besten die salpetrige Säure. Es ist sehr leicht auf diese Weise aus dem Trichlorphenol z. B. Dichlorchinon zu erzeugen. An diesen beiden Verbindungen habe ich bisher den Process studirt, der ausserordentlich glatt verläuft. Man hat nur nöthig in eine alkoholische Lösung des gechlorten Phenols salpétrigsaures Gas zu leiten, und findet nach der Reaction Salzsäure in der Flüssigkeit, die beim Verdunsten eine beinahe theoretische Ausbeute an Dichlorchinon liefert. Auch Auflösen des Chlorphenols in salpétrigsaurem Aethyl unter Zusatz von Salpetersäure, oder Eintragen desselben in rauchende Salpetersäure (Fällen mit Wasser, Umkrystallisiren des Rohproductes) hat denselben Erfolg.

Wenn der Sauerstoff als Molecül in die Action tritt, so hat man anzunehmen:



Aus Monochlorphenol müsste hiernach reines Chinon entstehen.

Dass auch Phenol für sich unter Umständen durch salpétrige Säure in Chinon übergeführt werden kann, scheint aus den Farbenreactionen hervorzugehen, die R. Lex kürzlich (diese Berichte III, 457) beschrieben hat, welche, erinnert man sich dabei an die Beobachtungen von Hesse (Ann. Ch. Pharm. CXIV, 299), gewiss nur Chinonfarben sind. Man gelangt nach der neuen Methode leicht und schnell in den Besitz grosser Mengen dieser sonst ziemlich umständ-