

Die Bildung dieses Diacetyl-Trichloräthylidenglycols erfolgt in ganz entsprechender Art, wie die der analogen chlorfreien Verbindung. Bekanntlich erhielt Geuther*) das Diacetyläthylidenglycol,



durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid und Aldehyd auf 180°.

Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen sind die ersten Ergebnisse einer eingehenden Untersuchung über das Chloral und seine Derivate, über welche wir der Gesellschaft bald Weiteres mittheilen zu können hoffen. Wir wollen hier noch erwähnen, dass Eisessig und Chloral beim Mischen unter lebhafter Erwärmung aufeinander wirken und eine Flüssigkeit liefern, die bei langsamem Verdunsten schöne Krystalle absetzt. Sehr interessant ist das Verhalten des Chlorals gegen Trimethylamin. Bringt man Chloral (durch Destillation über Zinkoxyd vollständig von Salzsäure befreit) in einer Kältemischung zu wasserfreiem Trimethylamin, so vereinigen sie sich unter Zischen zu einer blendend weissen Krystallmasse, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist und daraus in prachtvollen, grossen, glänzenden Prismen erhalten wird, welche bei 46—48° schmelzen. (Wir beabsichtigen die Einwirkung des Trimethylamins auch auf andere Aldehyde zu untersuchen.) Die Dämpfe von Chloral und von Trimethylamin bilden mit einander dicke, weisse Nebel, wie Salzsäure und Ammoniak. — Mit der Untersuchung der so entstehenden Körper sind wir gegenwärtig beschäftigt.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnicums, Dec. 1871.

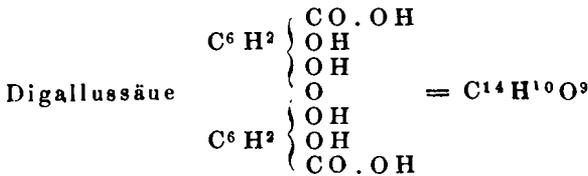
282. Hugo Schiff: Ueber Gerbsäure und einige Derivate derselben.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

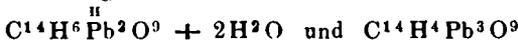
Im Verfolg meiner frülher mitgetheilten Versuche über Umwandlung der Gallussäure in Gerbsäure (diese Berichte IV, S. 231) habe ich die bereits von Löwe beobachtete Einwirkung der Arsensäure auf Gallussäure einer genaueren Prüfung unterzogen. Selbst verdünnte wässrige oder weingeistige Lösungen von Gallussäure werden durch Kochen mit Arsensäure in Gerbsäure umgewandelt, ohne dass dabei die Arsensäure verändert wurde. Eine kleine Menge Arsensäure verwandelt eine verhältnissmässig grosse Menge von Gallussäure. Ellagsäure bildet sich hierbei selbst in concentrirteren Lösungen nicht; sie bildet sich erst beim Erhitzen der trocknen Substanzen auf 120—160° und die Arsensäure wird dabei zu arseniger Säure reducirt.

*) Ann. Ch. Ph. 106, S. 249.

Durch Umwandlung der Gallussäure mittelst der Arsensäure kann die Gerbsäure leicht in grösserer Menge rein erhalten werden und ich habe mich nur durch Analyse reinerer Substanz überzeugt, dass die zuckerfreie Gerbsäure in der That



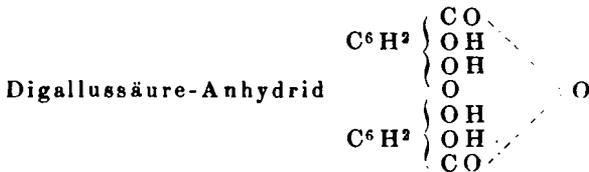
ist. Ich habe ferner einige Bleisalze dargestellt, welche, je nachdem man einen Ueberschuss von Gerbsäure oder von Bleiacetat anwendet, die Zusammensetzung:



haben. Obiger Formel entsprechend können noch vier Acetyle oder Benzoyle in die Digallussäure eingeführt werden.

Die Tetracetylgerbsäure $\text{C}^{14} \text{H}^6 (\text{C}^2 \text{H}^3 \text{O})^4 \text{O}^9$ ist eine weisse, blumenkohlähnlich krystallisirte Verbindung, kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in kochendem Weingeist. Sie giebt keine Eisenreaction mehr und lässt mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° Rufigallussäure entstehen.

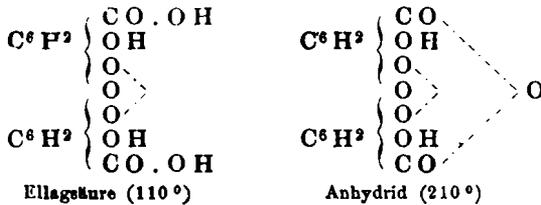
Rufigallussäure entsteht mit grosser Leichtigkeit auch aus Digallussäure, wenn man sie bei 70—80° mit Schwefelsäure behandelt. Ferner bildet sie sich aus Gallussäureäther unter Abscheidung von Alkohol und aus dem Aether der Triacetylgerbsäure unter Bildung von Essigäther. Die Schwefelsäure reagirt also bei der Bildung von Rufigallussäure auf die Gruppen (CO . OH); beachtet man ausserdem, dass die Rufigallussäure nicht mehr die Eigenschaften einer Säure besitzt, so gelangt man zu dem Schluss, dass sie wohl nichts anderes als



sein kann. Die Rufigallussäure kann in der That noch vier Acetyle aufnehmen und die in dieser Weise entstehende acetylrte Verbindung $\text{C}^{14} \text{H}^4 (\text{C}^2 \text{H}^3 \text{O})^4 \text{O}^8$ kann aus kochendem Eisessig in kleinen, gelben oder grüngelben Prismen erhalten werden. Sie sind selbst in kochendem Alkohol nur wenig löslich. Mit Kali färben sie sich gelb, später violett.

Ist die bisherige Formel der bei 200—220° getrockneten Ellagsäure $\text{C}^{14} \text{H}^6 \text{O}^8$ wirklich diejenige des sog. Säurehydrats, so bleibt

die Zusammensetzung der tri- und tetra-metallischen Salze, sowie der Umstand, dass sie mit Eisensalzen noch die Phenolreaction giebt, völlig unerklärbar. Die Bildung der Ellagsäure mittelst Reduction durch Arsensäure lässt sie vielmehr als eine wasserstoffärmere Digallussäure betrachten, in welchem Falle dann die bei 100° getrocknete Säure das eigentliche Hydrat darstellt. Die beiden Formeln



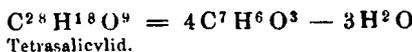
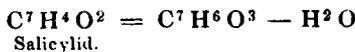
entsprechen sämtlichen Reactionen der Ellagsäure. Wasserstoffaddition ist mir übrigens bis jetzt noch nicht gelungen.

Der bereits 1864 von Grimaux beschriebene Gallussäureäther wird durch Arsensäure in concentrirter Lösung nur schwierig angegriffen. Leichter wirkt Phosphoroxychlorid, aber in beiden Fällen werden Gemenge erhalten, aus welchen ich den Gallussäureäther nicht rein abscheiden konnte.

Triacetyl-gallussäureäther $\text{C}^7\text{H}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^3 \cdot \text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{O}^5$ ist eine syrupartige Flüssigkeit, welche noch weniger reactionsfähig ist. Er giebt keine Eisenreaction und fällt Bleisalze nicht mehr, während der Gallussäureäther sich mit Eisenchlorid dunkelblau färbt und mit überschüssigem Bleiacetat ein schönes, weisses Pulver von der Zusammensetzung $\text{C}^7\text{H}^2(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}^5 \left\{ \text{Pb}^3 \right.$ entstehen lässt.

Das Hauptprodukt der trocknen Destillation des Gallussäureäthers ist Pyrogallussäure und nicht ein Aethylderivat derselben, wie Grimaux angiebt.

Auch die Salicylsäure kann durch directe Einwirkung des Phosphoroxychlorids in condensirtere Verbindungen verwandelt werden. Der in heissem Wasser nicht lösliche Theil des Produkts enthält zwei Verbindungen:



Ersteres krystallisirt aus kochendem Weingeist; letzteres ist ein festes, brüchiges Harz.

Auch Nitrosalicylsäure ist der Reaction des Phosphorchlorids zugänglich.

Salicylaldehyd giebt ein purpurrothes, nicht krystallisirendes Condensationsprodukt, welches sich in Alkalien mit prachtvoll violetter Farbe löst.

Florenz, Istituto superiore.

283. E. Ludwig: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 11. December, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bei fortgesetztem Studium der chinonartigen Derivate des Naphtols, (über welche Hr. Graebe und ich bereits früher Mittheilungen gemacht haben*), zeigte sich, dass die Hydroxylgruppe in denselben leicht durch die Gruppe NH_2 vertreten werden kann, wenn man Ammoniak einwirken lässt. So liefert z. B. Oxynaphtochinon ($\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{OH}$) durch Behandlung mit wässriger oder alkoholischer Ammoniaklösung bei $100^\circ - 110^\circ$ Amidonaphtochinon ($\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{NH}_2$).

Da nach einer in No. 16 dieser Berichte enthaltenen Mittheilung Hr. H. Salkowski mit einem ähnlichen Thema sich beschäftigt, so sah ich mich zur Veröffentlichung dieser kurzen Notiz veranlasst, welcher ich bald ausführlichere Resultate folgen lassen werde.

Wien, 9. December 1871.

284 L. Pratesi: Notiz über Amidobenzolsulfosäure.

(Eingegangen am 12. December.)

Das Gemenge isomerer Phenolsulfosäuren, das durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenol erhalten wird, von der Verunreinigung mit den beiden reagirenden Körpern befreit, verbindet sich mit Anilin zu einem krystallinischen, in Wasser und Alkohol löslichen Salz.

Wenn dieses von Schwefelsäure vollkommen gereinigte Salz der trockenen Destillation unterworfen wird, schmilzt es indem es Phenol giebt und erstarrt wieder gegen Ende der Reaction, während Anilin und schweflige Säure frei werden, so dass sich schwefligsaures Anilin im Retortenhalse condensirt.

Zieht man den Destillationsrückstand, der, wenn man die Temperatur nicht zu hoch gesteigert hat, nur schwach gebräunt ist, mit siedendem Wasser aus, so bleibt ein kohlenartiger Körper ungelöst und beim Abkühlen der wässrigen Lösung scheiden sich farblose Krystalle ab. Dieselben besitzen saure Reaction, geben Salze mit

*) Ann. Chem. Pharm. 154, 308.