

welche im Wesentlichen auf der Einwirkung des Nitrobenzols (-toluols) auf Anilin (Toluidin) beruhend, uns gestattet Arsensäure gänzlich zu vermeiden. Ich brauche kaum zu erwähnen, dass das auf die neue Weise dargestellte Fuchsin in jeder Beziehung dem mit Arsensäure erhaltenen gegenüber sich als konkurrenzfähig erweist. Seit October vorigen Jahres stellen wir Fuchsin ausschliesslich nach der neuen Methode dar.

10. Hugo Schiff: Geschwefelte Gerbsäure aus Phloroglucin,

(Verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die früher gelungene Ueberführung des Pyrogallols in Sulfogallolsäure und dieser letzteren in Sulfotanninsäure veranlasste mich, ähnliche Umwandlungen bei dem mit dem Pyrogallol isomeren Phloroglucin zu versuchen.

Entwässertes Phloroglucin kann durch Einwirkung der theoretischen Menge von reiner Disulfurylsäure, ebenso wie Pyrogallol, direct in eine krystallinische Sulfosäure übergeführt werden. Dieselbe bildet sehr lösliche Salze mit den Alkalien und Erdalkalien, färbt sich mit Barytwasser und Eisenchlorid tief violett und verhält sich ganz wie die Sulfogallolsäure. Das Kalisalz krystallisirt aus der Lösung in verdünntem Weingeist in langen platten Nadeln. Ich habe die Säure selbst nicht analysirt, aber es ergibt sich aus dem Verhalten zu Phosphoroxchlorid, dass die Sulfophloroglucinsäure mit der Sulfogallolsäure $C^6 H^2 \left\{ \begin{array}{l} (OH)^3 \\ SO^3 H \end{array} \right.$ isomer ist.

Die Einwirkung des Phosphoroxchlorids verläuft in gleicher Weise wie bei der Sulfogallolsäure. Unter Entwicklung von Salzsäure und Absatz von Metaphosphorsäure bildet sich ein amorphes etwas gefärbtes Anhydrid, welches man durch Erwärmen im Oelbade und dann durch Waschen mit wasserfreiem Aether von überschüssigem Oxychlorid befreit. Der Rückstand wird zuerst mit Eiswasser, dann noch zweimal mit Wasser gewaschen und endlich mit einer vierten Wassermenge einige Stunden bei 50–60° digerirt. Der grösste Theil löst sich mit gelber Farbe, und es bleibt eine geringe Menge eines gelben pulverigen Rückstands.

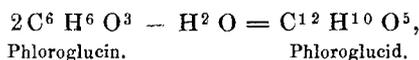
Die Lösung verhält sich gegen Eiweiss und Leim, Alkaloide, Säuren und Salze, Jodstärke etc. vollkommen wie Gerbsäure und hat auch den adstringirenden Geschmack derselben. Die Sulfogerbsäure wird durch Salzsäure aus der Lösung ausgefällt. Nach mehreren Wiederauflösungen und Fällungen wird die Sulfogerbsäure bei fraktionirter Fällung in den ersten Portionen rein erhalten und giebt bei der Analyse die der Formel $C^{12} H^{10} S^2 O^{11} = 2C^6 H^6 SO^6 - H^2 O$

entsprechende Zusammensetzung. Sie bildet ein gelbes sehr lösliches Pulver, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme in Sulfophloroglucinsäure zerfällt, welche letztere keinerlei Gerbsäure-Reaktionen besitzt.

Die bei der fraktionirten Fällung durch Salzsäure zuletzt ausgefallten Antheile zeigen einen bis zu 40.5 pCt. ansteigenden Kohlenstoffgehalt, während der Schwefelgehalt in gleichem Maasse abnimmt. Die bei der Reinigung des Phloroglucins zuletzt krystallisirenden Portionen, welche ich mit überschüssiger Disulfurylsäure und dann mit Phosphoroxychlorid behandelte, gaben mir diese kohlenstoffreichere und schwefelärmere Substanz in etwas grösserer Menge, welche auch nach mehrmaliger Ausfällung mit Salzsäure die Zusammensetzung kaum änderte. Die mittlere Zusammensetzung nämlich:



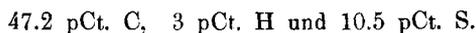
deutet auf ein Derivat des bereits von Hlasiwetz durch Erwärmen mit conc. Jodwasserstoffsäure erhaltenen Anhydrids des Phloroglucins:



welches in diesem Falle, bei Einwirkung von überschüssiger Schwefelsäure entstehend, von dieser sogleich in Sulfosäure und letztere durch das Oxychlorid in ein Anhydrid umgewandelt wird.

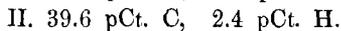
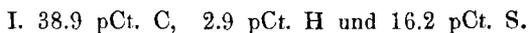


Diese Formel verlangt:

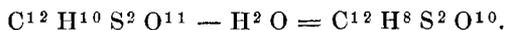


Auch diese Verbindung giebt die charakteristischen Gerbstoffreaktionen, entfärbt aber die Jodstärke nicht; sonst verhält sie sich ganz wie die Gerbsäure aus Phloroglucin.

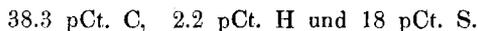
Der oben erwähnte, bei dem Auflösen der rohen Sulfophloroglucingerbsäure bleibende, gelbe pulverige unlösliche Rückstand, ergab bei der Analyse von zwei Portionen verschiedener Darstellung:



Es nähert sich dies einigermaassen der Zusammensetzung eines Anhydrids dieser Gerbsäure:



Letztere Formel verlangt



Die Analysen sind keinenfalls beweisend, aber zu Gunsten meiner Ansicht kann ich anführen, dass das gelbe Pulver sich nach zweitägigem Kochen mit Wasser grösstentheils löst und dann durch Salzsäure Sulfophloroglucingerbsäure ausgefällt wird. Es bleibt ein geringer

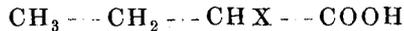
kohlenstoffreicherer Rückstand ungelöst. — Die gelbe unlösliche Verbindung könnte obiger Formel nach als eine der Sulfophloroglucingerbsäure entsprechende Rufigallussäure betrachtet werden. Sie zeigt indessen mit Schwefelsäure oder mit Kalilauge keine Reactionen, welche denjenigen der Rufigallussäure ähnlich wären.

Florenz, *Istituto superiore*.

11. Carl Hell: Ueber Versuche zur Darstellung der Methyläthyl-essigsäure und die Synthese eines Korksäureäthylesters.

(Eingegangen am 14. Januar.)

In der Abhandlung von Prof. Erlenmeyer und mir über Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs haben wir die Vermuthung ausgesprochen, dass die active Valeriansäure Methyläthyl-essigsäure sein könne. Da uns das nöthige Material fehlte, um durch das Studium der Zersetzungsprodukte der activen Valeriansäure den stricten Beweis zu liefern, dass sie Methyläthyl-essigsäure sei, so hatten wir uns vorgenommen, die Synthese dieser letzteren Säure zu versuchen. Wir hielten es für möglich, dieselbe zu bewerkstelligen, indem wir das Halogen in einer α -Halogenpropionsäure durch Aethyl, oder in einer Halogenbuttersäure von der Constitution



durch Methyl substituirten.

Ich habe mich nun schon seit längerer Zeit mit Versuchen beschäftigt, die letzterwähnte Synthese zur Ausführung zu bringen.

Ich benutzte als Ausgangspunkt die Monobrombuttersäure, welche man erhält, wenn man reine bei 161° — 164° siedende Gärungsbuttersäure und Brom zu gleichen Molekulargewichten im geschmolzenen Rohr bei 130° — 140° erhitzt¹⁾.

Ich führte zunächst die so gewonnene Säure in ihren Aethyl-ester über, indem ich sie in dem mehrfachen Volumen Alkohol löste und in die Lösung Chlorwasserstoffgas einleitete. Nach häufig wiederholtem Destilliren des gewaschenen und getrockneten Produkts erhielt ich den

1) Schon Gorup-Besanez und Klincksieck Ann. Ch. Ph. 118, 248, R. Schneider daselbst 120, 279, Friedel und Machuca daselbst 120, 280 haben dieses Verfahren angegeben; dass die Substitution des Wasserstoffs durch Brom schon bei der Temperatur des Wasserbades vor sich gehen soll, wie Naumann Ann. Ch. Ph. 119, 115 angiebt, habe ich eben so wenig wie Markownikoff *ibid.* 153, 243 bestätigen können. Nach 6stündigem Erhitzen im Wasserbade zeigte sich in dem Rohre nicht der geringste Druck.