

men noch 4 Grm. Am_2SO_4 , so zeigt die Flüssigkeit nach dem Erkalten, schon durch die Farbe, dass sie nur eine Spur des Kupfersalzes enthält.

Ebenso wie die Lösungen von obigem Doppelsalz verhalten sich die Lösungen von K_2SO_4 , CuSO_4 und 2AmCl , CuCl_2 , es findet auch bei ihnen eine Verdrängung des einen Bestandtheils durch den andern oder wohl vielmehr des Doppelsalzes durch jeden der Bestandtheile Statt. Auffallend ist, dass bei Lösungen von CuSO_4 und Na_2SO_4 eine solche Verdrängung nicht eintritt.

Ich kann schliesslich nicht unerwähnt lassen, dass wenn die Salze, welche man im Ueberschuss dem Wasser darbietet, unter sich in einem verschiedenen Verhältniss stehen, man dadurch Lösungen erhält, welche ebenso erhebliche Abweichungen in ihrer Zusammensetzung zeigen, wie die oben mitgetheilten. So z. B. enthielten 100 Grm. einer Lösung, welche durch Erwärmen von 30 Grm. K_2SO_4 und 80 Grm. Am_2SO_4 mit 100 CC. Wasser und Abkühlen auf 19° erhalten war, 3.39 Grm. K_2SO_4 und 37.9 Grm. Am_2SO_4 , während eine Lösung von 30 Grm. K_2SO_4 und 70 Grm. Am_2SO_4 in 100 CC. Wasser nach Abkühlung auf 19° 4.25 Grm. K_2SO_4 und 35.9 Grm. Am_2SO_4 enthielt.

142. J. D. Boeke: Einwirkung von Ozon auf Pyrogallol.

(Eingegangen am 8. April.)

Bekanntlich verschwindet die von Ozon so wie von Sauerstoff anfangs in einer alkoholischen Lösung von Pyrogallol hervorgebrachte dunkle Färbung durch längere Einwirkung des Ersteren allmählig, und geht zuletzt in rothgelb bis gelb über. Hierbei wird ausser Kohlensäure und flüchtigen Fettsäuren eine neue, krystallisirbare Säure gebildet, über welche hier berichtet wird.

10 Gramm krystallisirtes, rein weisses Pyrogallol wurden mit 13,33 Gramm (1 Mol. des Ersteren auf 3 Mol. des Letzteren) Kalihydrat, beides in Wasser gelöst, vermischt und in kleinen Portionen einem langsamen Strome ozonhaltigen Sauerstoffs ausgesetzt. Das Ozon wurde mittelst einer Siemens'schen Röhre bereitet.

Die vollständige Oxydation der gesammten Flüssigkeit nahm eine ausserordentlich lange Zeit in Anspruch, denn für jene kleine Menge Pyrogallol war ein mehrere Wochen fortgesetztes Durchleiten des Gases erforderlich.

Die rothgelbe Flüssigkeit, welche einen Geruch nach flüchtigen Fettsäuren zeigte, war noch stark alkalisch. Bei der Sättigung mit Essigsäure von bekanntem Gehalt, wobei ziemlich viel Kohlensäure ent-

wich, zeigte es sich, dass gerade $\frac{2}{3}$ des angewandten Kalihydrats von der durch Ozon gebildeten Säure gesättigt worden waren.

Die neutralisirte, und absichtlich schwach angesäuerte Flüssigkeit wurde mit der berechneten Quantität gelösten Bleiacetats versetzt, und das unlösliche Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt.

Das entstandene Schwefelblei lieferte mit Alkohol gekocht ölige Tropfen, die den Geruch und die Eigenschaften einer flüchtigen Fettsäure besaßen; doch war ihre Menge zu gering für eine Analyse.

Die aus dem Bleisalze abgeschiedene Säure wurde mit Baryhydrat versetzt, aber nicht bis zur vollständigen Sättigung. Hierbei wurde ein gelatinöses, amorphes, graugelbes Baryumsalz abgeschieden, und das noch schwach saure Filtrat dieses Niederschlages enthielt ein gelöstes Baryumsalz, das sich schon bei Erwärmung der Lösung theilweise abschied. Aus dem Rest der Lösung wurde mittelst der berechneten Menge Schwefelsäure die Säure selbst abgeschieden und dieselbe zuerst auf dem Wasserbade, darauf über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume getrocknet. Sie wurde als ein etwas bräunlicher stark saurer Syrup erhalten, in welchem kleine farblose Krystalle, wahrscheinlich des quadratischen Systems, vorkamen.

Das oben erwähnte unlösliche Baryumsalz wurde auf seinen Baryumgehalt geprüft und einer Elementaranalyse unterworfen. Es lieferte dabei folgende Resultate:

Baryumbestimmung.	Elementaranalyse.
I 42.22	C 22.18
II 42.84	H 1.49
III 41.55	
<u>Mittel 42.20</u>	

Daraus leitet sich — in der Voraussetzung, dass das Salz nur ein Baryumatom enthielt — die folgende Formel ab:



so dass die Formel $C_6 H_4 Ba O_7$ für das Salz vollkommen berechtigt erscheint:

Gefunden.	Berechnet.
22.18	C_6 22.15
1.49	H_4 1.23
42.20	Ba 42.15
	O_7 34.47.

Eine Baryumbestimmung des Anfangs gelösten Baryumsalzes, welches sich aus dem Filtrate des unlöslichen Salzes bei Erwärmung abgeschieden hatte, ergab 41.58 pCt. Ba, so dass es mit dem unlöslichen wahrscheinlich identisch war. $C_6 H_4 Ba O_8$ verlangt 40,17 pCt. Ba.

Die sehr kleine Quantität der freien Säure (0,1071 Grm.) die aus

dem löslichen Barytsalze abgeschieden worden war, lieferte bei der Verbrennung beistehende Resultate:

	Berechnet für $C_6 H_6 O_7$.
C 37.07	37.89
H 4.88	3.67

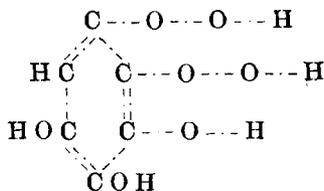
Beide, Baryumsalz und freie Säure waren sehr hygroskopisch, und mag dies den gefundenen Ueberschuss an H erklären.

Der grosse Zeitaufwand, welchen die Bereitung dieser Säure aus Pyrogallol erfordert, hat es nur bis jetzt noch nicht ermöglicht, grössere Mengen derselben darzustellen; doch erlauben obige Zahlen schon den Schluss, dass die von Hrn. Schiff¹⁾ für Pyrogallol erwähnte Annahme: Die Stellung der Hydroxylgruppen sei 1.3.5, kaum haltbar ist. Wenigstens erklärt diese Annahme nicht, warum von Ozon nur zwei der drei Carbohydroxylgruppen zu Carboxylgruppen oxydirt sind.

Vielmehr scheint es geeignet, anzunehmen, dass zwei der drei Hydroxylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen vorkommen, dass ihnen also die Stellung 1.2.4 oder 1.2.5 zukommt. Bekanntlich wird bis jetzt die letztere Stellung dem Phloroglucin zugeschrieben.

Angenommen, dass die für das Barytsalz und die Säure gefundene Formeln richtig sind, so bleibt es immerhin merkwürdig, dass nur vier und nicht fünf Sauerstoffatome in die Molekel eingetreten sind.

Ob der Säure die Constitution



oder eine andere zukommt, muss dahingestellt bleiben, bis Näheres über ihre Reactionen und etwaige Substitutionsprodukte bekannt geworden ist, und behalte ich mir weitere Versuche in dieser Richtung vor

Alkmaar, April 1873.

143. J. D. Boeke: Entziehung von Stickstoff an Alkaloiden.

(Eingegangen am 8. April.)

Eine vorläufige Mittheilung des Hrn. Prof. Hlasiwetz²⁾ worin er berichtet: „dass durch eine von ihm veranlasste Untersuchung über

¹⁾ Diese Berichte V, S. 1055.

²⁾ Wien. Anz. 1873. 13, im Auszug: Chem. Centralbl. 3. Folge IV. 167.