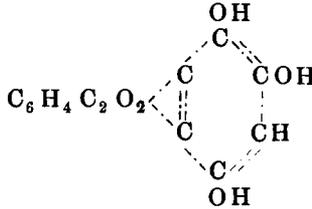


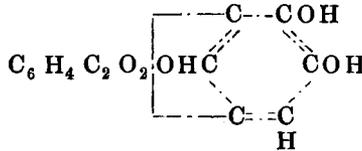
bleiben daher für das Purpurin nach dieser Entstehungsweise nur die Stellungen (1, 2, 3) und (1, 2, 4) zur Auswahl übrig.

Was die relative Stellung der Hydroxyle zu der $C_2 O_2$ -Gruppe betrifft (vergl. die erste Mittheilung), so ist das Purpurin, nachdem man sich die $C_2 O_2$ -Gruppe in der (1, 2) oder (1, 3) Stellung in das hydroxylierte Benzol eingefügt denkt, folgendermaassen zusammengesetzt:

Für den (1, 2) Fall:



Für den (1, 3) Fall:



Andere Möglichkeiten sind nach der gebräuchlichen Benzoltheorie nicht denkbar.

Strassburg, den 7. Februar 1875.

47. Adolf Baeyer: Darstellung des Brenzkatechins.

(Aus dem chem. Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 11. Februar.)

Hugo Müller hat zuerst beobachtet, dass Buchenholztheerkreosot durch Jodphosphor in Jodmethyl und Phenole gespalten wird. v. Gorup-Besanez ¹⁾ hat dann nach derselben Methode Brenzkatechin daraus dargestellt, und Marasse ²⁾ hat endlich durch Erhitzen der bei 200—203° siedenden Fraction des Kreosols mit destillirter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150° dieselbe Spaltung bewirkt. Da die letztere Methode sich nicht für grössere Operationen eignet, und bei der ersteren schmierige Nebenprodukte entstehen, habe ich mich bemüht, günstigere Bedingungen aufzufinden.

Derjenige Bestandtheil des rheinischen Buchenholztheerkreosots,

¹⁾ Ann. 143, 166.

²⁾ Ann. 152, 68.

welcher Brenzkatechin liefert, ist bekanntlich das Guajakol vom Siedepunkt 200° ; zu den nachfolgenden Versuchen diente die bei $200\text{--}205^{\circ}$ übergehende Fraction.

Es hat sich dabei herausgestellt, dass trocknes Jodwasserstoffsäuregas die Spaltung des Guajakols in Jodmethyl und Brenzkatechin bei $195\text{--}200^{\circ}$ momentan und ganz glatt bewirkt, und dass keine Nebenreactionen stattfinden, so lange noch unzersetztes Guajakol zugegen ist. Hieraus hat sich folgendes Verfahren ergeben.

Um zunächst einen gleichmässigen Strom von HJ zu erhalten, erhitzt man PJ_3 , welches ein wenig überschüssigen Phosphor enthält, im Wasserbade und lässt wässrige Jodwasserstoffsäure tropfenweise dazu treten. Die Aufstellung des ganzen Apparates kann zweckmässig in folgender Weise geschehen.

Der Jodphosphor befindet sich in einer kleinen, mit Tropfapparat versehenen, tubulirten Retorte mit aufwärts gerichtetem Hals, an den ein ziemlich weites Glasrohr angeschmolzen ist, welches in das in einer tubulirten Retorte befindliche Kreosot eintaucht. Die im Oelbade auf $195\text{--}200^{\circ}$ erwärmte Retorte ist mit absteigendem Halse mit einer im Wasserbade auf 100° erwärmten, tubulirten Vorlage verbunden, in deren Tubus ein Glasrohr befestigt ist, das durch einen absteigenden Kühler hindurchgeht und in einer etwas Wasser enthaltenden Flasche endet, ohne jedoch darin einzutauchen. Setzt man nun die Jodwasserstoffentwicklung in Gang, so bemerkt man im Kühler die Verdichtung von Jodmethyl, welches in gleichmässigem Strome ins Wasser tropft, das seinerseits unzersetzt gebliebenes Jodwasserstoffgas aufnimmt. Zu gleicher Zeit destillirt eine nicht beträchtliche Menge Kreosot in die Vorlage mit über. Sowie die Bildung des Jodmethyls aufhört, und sich rothe Streifen an der Retortenwand zeigen, wird die Operation unterbrochen, weil sonst anderweitige Zersetzungen eintreten. Der Retorteninhalt wird fractionirt. 1 Kilo Buchenholztheerkreosot vom Siedepunkt $200\text{--}205^{\circ}$ gab so behandelt 275 Grm. einer Fraction, die bei $220\text{--}250^{\circ}$ übergig und nach dem Abkühlen vollständig erstarrte. Zur Reinigung wurde das Brenzkatechin aus Benzol umkrystallisirt. Obige Menge lieferte so allerdings nur 46 Grm. ganz reines Brenzkatechin, indessen ist an der Geringfügigkeit der Ausbeute offenbar nur die Anwesenheit der andern, aus dem Kreosot stammenden, flüssigen Phenole schuld, welche das Brenzkatechin in Lösung halten. Die Reaction der Jodwasserstoffsäure verläuft anscheinend ganz quantitativ, und ich bin überzeugt, dass man bei Anwendung von reinem Guajakol, welches mir nicht zu Gebote stand, nahezu die theoretische Menge erhalten würde. Jod geht bei der Operation nicht verloren, da der grösste Theil als sehr reines Jodmethyl gewonnen wird und der Rest als wässrige Jodwasserstoffsäure, welche bei einer neuen Operation zur Entwicklung von Jodwasserstoffgas dienen kann. Die beschriebene

Methode empfiehlt sich besonders beim Arbeiten im grösseren Maassstabe und kann gewiss auch in andern ähnlichen Fällen mit Vortheil Anwendung finden.

48. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 9. Februar.)

XX. Ueber das Verhalten der Citronensäure gegen Natrium.

Unter dem Namen von Hydrocitronensäure ist im Jahre 1866 (vergl. Zeitschr. f. Chemie N. F. II, 709) von Hrn. Kämmerer eine Säure beschrieben worden, die, um 2 Wasserstoffatome reicher als die Citronensäure, aus dieser beim Behandeln ihrer Lösung in absolutem Alkohol mit Natrium erhalten wurde. Schon lange ist mir aus rein theoretischen Gründen die Existenz einer solchen Hydro-säure, ebenso wie die Fähigkeit der Citronensäure, durch directe Addition 2 Wasserstoffatome aufnehmen zu können, höchst zweifelhaft erschienen; da aber Hr. Kämmerer sich später (vergl. Ann. Chem. u. Pharm. 148, 294) nochmals ausdrücklich vorbehielt, in einer nachfolgenden Mittheilung über die neue Säure eingehender zu berichten, so hat mich die Erwartung, uns von Hrn. Kämmerer selbst den nöthigen Aufschluss über diese eigenthümliche Säure gegeben zu sehen, bis jetzt immer davon abgehalten, Controlversuche über diesen Gegenstand anzustellen. — Als ich aber im verflossenen Herbst mit Hrn. Roennefahrt eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronensäureaether unternahm und wir dabei zu anfangs sehr auffallenden Reactionen gelangten, da schien es mir geboten, die von Hrn. Kämmerer beschriebene Reaction näher in Augenschein zu nehmen. Unsere Versuche haben auf das entschiedenste bewiesen, dass eine Hydrocitronensäure nicht existirt.

Wenn man die Lösung von 1 Mol. entwässerter Citronensäure in absolutem Alkohol mit 3 Mol. Natrium versetzt, so treten genau die Erscheinungen ein, wie sie Hr. Kämmerer beschrieben hat, nur ist von ihm dabei übersehen, dass sich ununterbrochen, bis alles Natrium zersetzt ist, Wasserstoffgas entwickelt. Wir haben den Wasserstoff durch Anwendung passender Apparate aufgesammelt, und seine Menge dem verwendeten Natrium äquivalent gefunden. (Bei Anwendung von 2.3 Grm. Natrium z. B. erhielten wir über 1 Liter Gas, berechnet: 1.116 Liter.) Erwärmt man, nachdem alles Natrium verschwunden ist, die breiartige Masse, so destillirt zunächst Aethylaether, später natürlich Alkohol über,