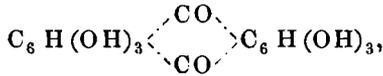


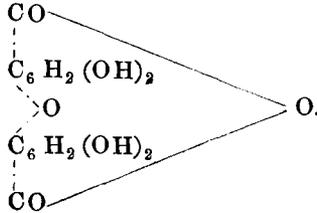
278. W. Klobukowski und E. Nölting: Zur Kenntniss der Rufigallussäure.

(Eingegangen am 9. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In seiner interessanten Abhandlung „Ueber die Constitution der Gerbsäure“ berührt Schiff auch in kurzen Zügen die Constitution der Rufigallussäure. Die empirische Formel dieses Körpers wird in Folge der Analysen von Kobiquet, Malin, Löwe und Jaffé allgemein als $C_{14}H_8O_8$ angenommen, über die rationelle Formel jedoch herrschen noch verschiedene Ansichten. Während Jaffé sie als Hexaoxyanthrachinon auffasst,



sieht Schiff in ihr ein Säure- und ätherisches Anhydrid der Gallussäure.

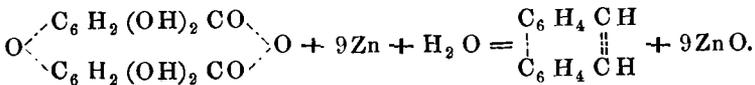


Jaffé hat durch Destillation mit Zinkstaub Anthracen aus der Rufigallussäure erhalten und stützt seine Formel auf diese Thatsache, welche von Lauth und Grimaux bestritten wird. Schiff hat nur 4 Hydroxyle der Rufigallussäure durch Acetyl ersetzen können, was ein Argument zu Gunsten seiner Formel ist.

In Gegenwart dieser sich widersprechenden Ansichten schien es uns wünschenswerth zur Aufklärung dieser Frage einige Versuche anzustellen, deren Resultate wir hiermit mitzutheilen uns erlauben.

Zunächst wiederholten wir Jaffé's Versuch, dessen vollkommene Richtigkeit wir bestätigen können. Wir erhielten relativ ziemlich bedeutende Mengen eines Kohlenwasserstoffes, welcher durch seinen Schmelzpunkt $210-212^\circ$ und seine rothe Pikrinsäureverbindung leicht als Anthracen erkannt wurde. Mit Chromsäure lieferte derselbe Anthrachinon vom Schmelzpunkt 273° , welches mit Zinnoxidulnatron die charakteristische, rothe Färbung gab.

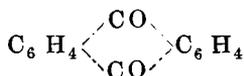
Mit Schiff's Formel ist die Entstehung von Anthracen nicht wohl erklärbar, wäre sie richtig, so hätte sie nicht Anthracen, sondern, wie leicht ersichtlich, Phenanthren bilden sollen.



Wäre Schiff's Formel richtig, so müsste unter dem Einfluss von Säuren oder Alkalien die Rufigallussäure Gallussäure regeneriren. Dies war jedoch nicht der Fall. Mit Salzsäure mehrere Tage bis auf 250° erhitzt blieb sie vollständig unverändert. Auch durch Kalilauge bei 200° wurde keine Gallussäure gebildet, jedoch zersetzt sich ein kleiner Theil der Substanz zu humusartigen Produkten.

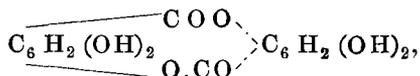
Schiff hat durch Kochen der Rufigallussäure mit Acetanhydrid eine Acetylverbindung $C_{14}H_4O_4(OC_2H_3O)_4$ (mit 4 Acetylen) erhalten. Nach Jaffé's Formel sollten 6 Wasserstoffatome durch Acetyl ersetzt werden können; durch Erhitzen von Rufigallussäure mit Acetanhydrid auf 250° erhielten wir Acetylderivate, die sich von den Schiff'schen durch ihre Schwerlöslichkeit in kochendem Eisessig unterscheiden und aus Chloroform in schönen, gelben, mikroskopischen Nadeln krystallisirten. Die Analysen deuteten auf 6 Acetylene, jedoch gelang es uns bis jetzt nicht, die Verbindung vollständig rein zu erhalten.

Bewiesen ist demnach die Formel



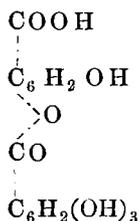
noch nicht; wahrscheinlich gemacht wird sie noch durch folgende Betrachtungen.

Ausser der Anthrachinonformel lässt sich für eine Verbindung, die aus 2 Molekülen Gallussäure unter Austritt von $2H_2O$ entsteht, nur noch folgende Formel denken



welche die Bildung von Anthracen erklärt. Abgesehen davon, dass diese Formel von Schiff mit voller Berechtigung der Ellagsäure zugeschrieben wird, ist sie unzulässig, weil sonst

1. Gerbsäure



leichter noch als Gallussäure Rufigallussäure liefern müsste, während Gerbsäure in Wirklichkeit nur Spuren davon giebt,

2. Gerbsäure ebenfalls mit Zinkstaub Anthracen geben sollte, was, wie uns mehrfach wiederholte Versuche lehrten, nicht der Fall ist.

Für die Anthrachinonformel spricht noch das Resultat eines Versuches die Rufigallussäure mit Jodwasserstoffsäure zu reduciren.

Anthracen erhielten wir freilich bis jetzt nicht, jedoch bildete sich beim Kochen von Rufigallussäure mit HJ und weissem Phosphor ein in mikroskopischen, gelben Nadeln krystallisirender Körper, welcher mit Zinkstaub destillirt Anthracen liefert, in seinen Eigenschaften aber sich von allen bis jetzt bekannten Anthracenderivaten unterscheidet.

Dieses Reductionsprodukt, so wie die Acetylverbindungen werden weiter untersucht werden.

Zürich, Juli 1875. Prof. E. Kopp's Laboratorium.

279. A. Borodin: Ueber Nitrosoamarin.

(Eingegangen am 10. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Umwandlung des Hydrobenzamid in das mit ihm isomere Amarin muss in mancher Beziehung der von Hrn. A. W. Hofmann nachgewiesenen Umwandlung der tertiären Amine in die mit den letzten isomeren secundären und primären Amine analog sein. In beiden Fällen, einzig durch Einwirkung von Wärme, verlässt ein Theil des Wasserstoffs den Kohlenstoff, mit dem er ursprünglich verbunden war und geht, ohne aus dem Molekül auszutreten, zum Stickstoff über, wobei sich aus letzterem wasserstoffhaltige Ammoniakreste (und aus wasserstoffärmeren wasserstoffreichere Ammoniakreste) bilden. In der That geht aus dem verschiedenen Verhalten des Hydrobenzamid und des Amarins zum Jodäthyl, wie ich es noch vor mehreren Jahren nachgewiesen habe, hervor, dass in dem Hydramid sämtlicher Wasserstoff den Kohlenwasserstoffradicalen angehöre, während in der mit ihm isomeren Base ein Theil des Wasserstoffs offenbar wasserstoffhaltigen Ammoniakresten zukomme. Damit ist aber noch nicht gesagt ob Amarin als Amidbase oder Imidbase zu betrachten sei. Um diese letzte Frage zu entscheiden, habe ich das Studium der Salpetrigsäurederivate des Amarins vorgenommen. Ist Amarin Amidbase, so muss es Diazoderivate oder deren Abkömmlinge geben; ist Amarin Imidbase, so ist die Bildung eines Nitrosoamarins vor auszusehen, in welchem die den Wasserstoff im Imid vertretende, nur lose durch Stickstoff gebundene Nitrosogruppe leicht in Stickstoffoxydform ausscheidbar und durch Wasserstoff, unter Rückbildung des Amarins wieder ersetzbar sein muss.

Meine Versuche haben mich zu der Darstellung eines solchen Nitrosoamarins und somit also zur Annahme, dass Amarin eine Imidbase sei, geführt.

Am besten erhält man das Nitrosoamarin in folgender Weise. Einer concentrirten, mit etwas Essigsäure angesäuerten, heissen Lö-