

1) Benzoësäure. Dieselbe wurde durch Schmelzpunkt, Reaction mit Eisenchlorid, Sublimation, Krystallform und Analyse bestimmt.

2) Ein Gas, welches mit Sauerstoff rothe Dämpfe gab und daher jedenfalls aus Stickoxyd besteht. (Die genauere gasometrische Untersuchung sind wir eben im Begriff auszuführen.)

3) Nitrobenzol, welches durch Destilliren gereinigt, alle charakteristischen Reactionen lieferte.

4) Eine in Nadeln krystallisirende, stickstofffreie Substanz, die der schwierigen Reinigung wegen noch nicht analysirt werden konnte.

Wasser wirkt auf das Stilbenderivat bei 170° im zugeschmolzenen Rohr ebense ein wie Salzsäure.

Längeres Kochen der Substanz mit Aethylalkohol hatte, wie bereits in der vorigen Mittheilung angeführt wurde, die Umwandlung in eine weingelbe Verbindung zur Folge. Derselbe Process geht auch beim Erhitzen mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 110—120° vor sich. Die Anwendung von Methyl-, Propyl- und Isobutylalkohol (bei letzteren wurde die Temperatur den Siedepunkten entsprechend erhöht) lieferte ähnliche Resultate.

Die Uebereinstimmung dieser Verbindungen untereinander ist noch nicht festgestellt. Ihre Schmelzpunkte sind nicht scharf, sie schmelzen vielmehr unter langsamem Erweichen in Zonen von fünf bis zehn Graden.

Die gefundenen Schmelzonen waren:

- aus dem Methylalkohol 57—64°;
- aus dem Aethylalkohol 64—67°;
- aus dem Propylalkohol 60—70°; und
- aus dem Isobutylalkohol 63—73°.

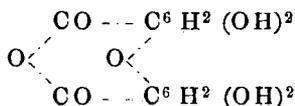
Wir behalten uns vor, diese Untersuchungen weiter zu verfolgen und seiner Zeit darüber zu berichten.

Berlin, Privatlaboratorium.

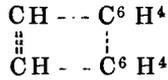
316. Hugo Schiff: Zur Kenntniss der Rufigallussäure.

(Eingegangen am 4. August.)

Die von Klobukowski und Nölting unter obigem Titel gemachte Mittheilung (Berichte VIII, 931) veranlasst mich zu einigen Bemerkungen über die Formel, welche ich im Jahre 1871 für die Rufigallussäure vorschlug. Es ist richtig, dass die Formel



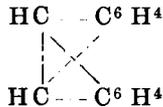
der Einführung von vier Acetylen und besonders der Bildung von Anthracen Rechnung tragen sollte. Erst 1872 wurde das Phenanthren entdeckt und diesem die Formel



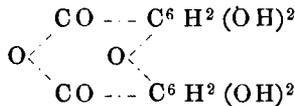
zugeschrieben, welche vorher für das Anthracen angenommen war. Hiermit darf aber die Formel für die Ruffigallussäure nicht so aufgefasst werden, als ob sie jetzt die Beziehungen zum Phenanthren verständliche oder etwa nur diese zur Anschauung bringen könne, wie dies von Klobukowski und Nölting angenommen wird.

Im Sommer 1871, noch vor der Entdeckung des Phenanthrens, theilte mir Hr. Grimaux persönlich mit, dass er zusammen mit Lauth allmählich eine grössere Menge Ruffigallussäure mit Zinkstaub destillirt habe und dass der betreffende Kohlenwasserstoff vom Anthracen verschieden sei. Diese Beobachtung ist damals auf meinen Wunsch in den Sitzungsbericht der *Société chimique* aufgenommen worden und es ist seitdem weder eine eingehendere Mittheilung von Grimaux und Lauth, noch von anderer Seite her eine Widerlegung veröffentlicht worden.

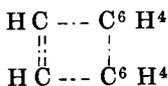
Unter diesen Umständen habe ich im Jahre 1873, als die ausführlichere Abhandlung für die *Annalen der Chemie* (Bd. 170, p. 43) niedergeschrieben wurde, die frühere Formel für die Ruffigallussäure beibehalten, obwohl inzwischen für das Anthracen die Formel



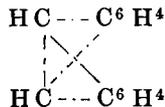
in Aufnahme gekommen war. Allerdings liess ich nicht unerwähnt (pag. 84), dass diese Formel noch weitere Discussion nöthig habe, aber welche auch die Natur des auftretenden Kohlenwasserstoffs sei, so war es klar, dass, entgegen der Ansicht von Klobukowski und Nölting, aus der Formel



sich eben so gut die Gruppierung



als auch

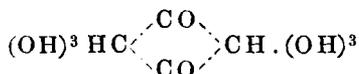


hätte herleiten lassen können.

In dem in kleinen, gelben Prismen krystallisirten Acetylderivat

war das Acetyl direct nach der genauesten Methode (mittelst Magnesia) bestimmt worden und der Gehalt entsprach genau vier Acetylen. Nach meinen mit so vielen verschiedenartigen Verbindungen gewonnenen Erfahrungen erfolgt die vollständige Acetylierung vorhandener Hydroxyle mit Leichtigkeit schon beim Siedepunkt des Acetanhydrids, so dass weniger acetylierte Derivate gewöhnlich nicht oder nur spurweise auftreten. Wohl aber haben viele Acetylterivate eine gewisse Neigung, mit einem Molekül Acetanhydrid lose Verbindungen zu bilden, welche schon durch heisses Wasser oder Alkohol nach kurzer Digestion zersetzt werden. Wenn Klobukowski und Nölting das Acetanhydrid bei 250° (also 112° oberhalb des Siedepunkts und wohl in geschlossener Röhre) wirken liessen und dabei nach ihrer Angabe mehrere Acetylterivate erhielten, so ist zu erwägen, ob bei dieser hohen Temperatur das Anhydrid nicht zersetzend gewirkt habe, ob vielleicht ein Additionsprodukt von Acetanhydrid vorliege oder ein Molekül desselben sich mittelst des Sauerstoffs eingeschoben, durch welchen in obiger Formel die beiden Benzolreste verbunden betrachtet werden.

Meine Formel für die Rufigallussäure lässt die bei deren Entstehung aus 2 Mol. Gallussäure erfolgende Ausscheidung von 2 H² O in normaler Weise auf Kosten von vier Hydroxylen geschehen. Nach der Formel



würden aber in ganz abnormer Weise die Hydroxyle der beiden Carboxyle sich mit Wasserstoff aus den beiden Benzolkernen verbinden. Eine derartige Wasserbildung ist um so ungewöhnlicher, wenn man bedenkt, dass die Bildung von Rufigallussäure schon bei etwa 70° beginnt. Bei zahlreichen Darstellungen von Sulfoderivaten aromatischer Säuren ist eine derartige Wasserentziehung bis jetzt nicht beobachtet worden und es scheint mir nicht, als ob die Bildung von Rufigallussäure aus Gallussäure mit den im Laboratorium von A. Baeyer studirten Reactionen zu vergleichen wäre. Gleichwohl müsste die Formel mit 6 Hydroxylen angenommen werden, sobald das bei 250° entstehende Acetylterivat mit Bestimmtheit als ein Hexacetylterivat von C¹⁴ H³ O⁸ (und nicht etwa von C¹⁴ H¹⁰ O⁹) dargethan wird.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass die Menge der sich aus Gerbsäure bildenden Rufigallussäure wohl von der Reinheit der Gerbsäure, der Temperatur und dem Wassergehalt der Schwefelsäure abhängig ist. Während J. Löwe mit gereinigter Gerbsäure keine, und Klobukowski und Nölting nur geringe Mengen von Rufigallussäure erhielten, habe ich mit reiner Digallussäure etwas grössere Mengen erzielt. Nach meinen Erfahrungen ist Digallussäure kein Zwischen-

glied bei der Bildung von Rufigallussäure aus Gallussäure, aber es ist sehr wahrscheinlich, dass Gallussäure das Zwischenglied bei der Entstehung von Rufigallussäure aus Digallussäure bildet.

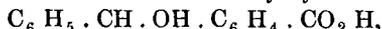
Florenz, 31. Juli 1875.

317. C. Graebe: Ueber die Reduction einiger aromatischen Verbindungen durch Jodwasserstoff und Phosphor.

(Eingegangen am 5. August.)

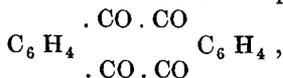
Im Anschluss an die vor einigen Monaten veröffentlichte Notiz über die Reduction aromatischer Ketone theile ich im Folgenden kurz die Resultate weiterer Beobachtungen mit, da es mir noch nicht möglich war, die Arbeit ganz abzuschliessen und ausführlich zusammenzufassen.

Die leichte und glatte Ueberführung des Benzophenons in Diphenylmethan machte es wahrscheinlich, dass diese Methode auch zur Reduction von Verbindungen sich eignen würde, welche sich vom Benzophenon herleiten. Zincke hat die von ihm aufgefundene Benzoylbenzoësäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, vom Schmelzpunkt 194^0 in die entsprechende Benzylbenzoësäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, verwandelt, indem er sie zuerst in Benzhydrylbenzoësäure,

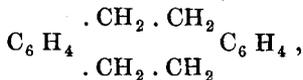


überführte und diese mit Jodwasserstoff reducirte. Sehr leicht und fast quantitativ erfolgt die directe Reduction der Benzoylbenzoësäure zu Benzylbenzoësäure, wenn man erstere mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 6—8 Stunden auf $160-170^0$ erhitzt. Da nun die Darstellung der Benzhydrylbenzoësäure nach Zincke schwierig auszuführen ist, so ist die directe Reduction jedenfalls am geeignetsten, um die Benzylbenzoësäure darzustellen.

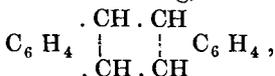
Von Interesse erschien es mir ferner, das den Ketonen und speciell dem Anthrachinon ähnlich constituirte Diphtalyl,



von Ador Reductionsversuchen zu unterwerfen. Es war möglich dass sich entweder ein Kohlenwasserstoff,



oder eine wasserstoffärmere Verbindung,



bilden würde, welche wohl Analogien mit Anthracen zeigen müsste.