

Gallussäure beobachtet<sup>1)</sup> und schon früher darauf hingewiesen, dass vielleicht die Gruppierung der Hydroxyle in derselben eine derartige sei, zu welcher dieselben besonders hinneigen und dass dies vielleicht der Grund von etwa entstehenden Umlagerungen sei. Ein Gleiches könnte beispielsweise auch für das Resorcin angenommen werden.

Jedenfalls glauben wir, dass weitere Versuche in dieser Richtung angestellt werden müssen, denn nur so können die Bedingungen endgiltig erforscht werden, unter welchen diese Reaction als zur Ortsbestimmung brauchbar oder unbrauchbar angesehen werden darf.

Zum Schlusse wollen wir noch erwähnen, dass es uns bisher nicht gelungen ist, durch Abänderung des Verfahrens aus Parabenzoldisulfosäure Hydrochinon zu erzeugen, dass wir aber beobachtet haben, wie sich bei vorsichtigem Erhitzen mit Kalihydrat auf etwa 170—180° durch  $\frac{1}{4}$  Stunde nur eine  $\text{SHO}_3$  Gruppe auslöst, was daran erkannt wird, dass die Schmelze beim Ansäuern viel schweflige Säure entwickelt, aber an Aether nichts abgiebt, so dass darin eine Phenolmonosulfosäure angenommen werden muss. Diese aus der angesäuerten Kalischmelze darzustellen, ist sehr mühsam, und deswegen konnten wir bisher durch die Analyse nur annähernde Zahlen erhalten. Sie bietet aber ein gewisses Interesse insofern als sie, beim Weiterschmelzen Resorcin liefernd, offenbar die dritte der möglichen Phenolsulfosäuren ist, die bisher noch nicht erhalten wurde. Wir setzen unsere Versuche in dieser Richtung fort.

Innsbruck, im Juli 1875.

#### 430. L. Barth: Ueber Tetramethylammoniumeisencyanür.

(Eingegangen am 15. November; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Aehnlich der Bildung von gewöhnlichem Blutlaugensalz beim Sättigen von Kalilauge mit Ferrocyanwasserstoff entsteht das obgenannte substituirte Blutlaugensalz, wenn man eine wässerige Lösung von Tetramethylammoniumhydrat genau mit einer Lösung von Ferrocyanwasserstoff neutralisirt und die erhaltene Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure einengt.

<sup>1)</sup> Wir bemerken hier, dass Gallussäure ausser von Lautemann aus Dijodsalicylsäure von uns aus Bromprotokatechusäure, aus Dijodparaoxybenzoësäure und Monobromdioxybenzoësäure dargestellt und untersucht worden ist. Wir fanden dieselbe in allen Eigenschaften mit gewöhnlicher Gallussäure identisch, und wenn auch die Versuche, die wir in dieser Richtung angestellt haben, als Theile einer andern Arbeit noch nicht publicirt wurden und ihre Veröffentlichung auch theilweise durch die Arbeit von Demole (Diese Ber. VII, S. 1436) überflüssig geworden ist, so können wir doch jetzt diese Daten daraus mittheilen.

Wenn der grösste Theil des Wassers verdampft ist, scheiden sich gelbe, krystallinische Krusten aus, die sich nach und nach vermehren und schliesslich die ganze Masse in einen Krystallbrei verwandeln. Die Krystalle, abgepresst, sind schon fast reines Tetramethylammoniumeisencyanür. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus wenig Wasser erhält man sie vollkommen rein. Die Verbindung bildet gelbe, krystallinische, blätterig-körnige Massen, der Farbe nach dem gewöhnlichen Blutlaugensalze ähnlich, jedoch satter gelb. Unter dem Mikroskope erscheint sie in wohlausgebildeten hexagonalen Tafeln.

In Wasser ist sie sehr leicht löslich. Die Mutterlaugen erhalten nach einiger Zeit einen Stich ins Grünliche, was wohl von einer spurenweisen Zersetzung und Ausscheidung von Ferrocyanwasserstoff herrührt. Das trockene Salz hält sich übrigens in Präparatengläsern jahrelang vollkommen gut.

Lufttrocken enthält es 13 Moleküle Krystallwasser, doch wurde manchmal auch, namentlich aus Mutterlaugen, ein wasserärmeres Salz erhalten. Ueber frisch bereitetem Chlorcalcium getrocknet erhält es noch 5 Moleküle, über Schwefelsäure circa  $4\frac{1}{2}$  Moleküle und im Wasserbade erhitzt noch 3 Moleküle, bei 140 noch 2 Moleküle, beginnt sich aber schon zu zersetzen, wird dunkler und entwickelt einen unangenehmen Geruch. Wasserfrei ist daher das Salz nicht zu erhalten.

Das einmal getrocknete ist ungemein wasseranziehend, so dass die Wägung und daher auch die Analysen schwierig auszuführen sind. Zur Controle wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

Lufttrocken.  $\text{Fe Cy}_2 + [(\text{CH}_3)_4 \text{N Cy}]_4 + 13 \text{H}_2 \text{O}$ .

	Berechnet.	Gefunden.	
C	35.58	35.57	35.61
H	9.97	10.14	—
Fe	7.55	7.51	7.51.

Ueber Chlorcalcium getrocknet, verlor es 19.66 pCt. Wasser; für 8 Moleküle berechnen sich 19.41 pCt.

Das so getrocknete Salz gab bei der Analyse:

	$(\text{Fe Cy}_2 + [(\text{CH}_3)_4 \text{N Cy}]_4) + 5 \text{H}_2 \text{O}$ .	Gefunden.
C	44.15	44.19
H	9.69	9.24
N	23.42	22.90
Fe	9.36	9.35.

Bei 100° getrocknet, verlor es 24.01 pCt.; berechnet für 10 Moleküle 24.26 pCt.

Bei 140° getrocknet, erhielt man 28.73 pCt. Wasser; für 11 Moleküle berechnen sich 28.74 pCt.

$(\text{FeCy}_2 + [(\text{CH}_3)_4\text{NCy}]_4) + 2 \text{H}_2\text{O}$ .		Gefunden.
C	48.53	47.92
H	9.56	9.27
N	25.74	26.29
Fe	10.29	—

Ein schön krystallisirtes Salz aus den Mutterlaugen enthielt lufttrocken nur 10 Moleküle Krystallwasser.

$(\text{FeCy}_2 + [(\text{CH}_3)_4\text{NCy}]_4) + 10 \text{H}_2\text{O}$ .		Gefunden.
C	38.37	38.27
H	9.88	9.75
Fe	8.14	8.34.

Bei 100° getrocknet, verlor es 18.49 und 18.39 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$ ; für 7 Moleküle berechnen sich 18.31 pCt. Das so getrocknete Salz gab bei der Analyse:

$(\text{FeCy}_2 + [(\text{CH}_3)_4\text{NCy}]_4) + 3 \text{H}_2\text{O}$ .		Gefunden.
C	46.98	46.96
H	9.61	9.67
Fe	9.96	10.07 10.31.

### 431. C. Senhofer: Ueber neue Naphtalinderivate.

(Eingegangen am 15. November; verl. in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Löst man Naphtalin in Vitriolöl, schliesst dann das bräunliche Gemisch mit Phosphorsäureanhydrid in Glasröhren ein und erhitzt 3—4 Stunden lang auf 260°, so erhält man eine dunkelbraune, zähflüssige Masse, die schweflige Säure entwickelt und in Wasser gegossen sich darin mit derselben Farbe auflöst. Durch Auskochen entfernt man die schweflige Säure, sättiget mit kohlen saurem Baryt, filtrirt und dampft ein. Man erhält so anfangs ein in undeutlich krystallinischen Massen erscheinendes Barytsalz, dem sich später vornehmlich an den Rändern des Krystallisationsgefässes lange, solide, zugespitzte Nadeln (Prismen) beimischen. Löst man die derben Krystalle, mechanisch von den krystallinischen Massen getrennt, in Wasser und bringt wieder zur Krystallisation, so wiederholt sich dieselbe Erscheinung und man erhält wieder neben den Prismen nur undeutlich krystallinische Ausscheidungen.

Man konnte daher vermuthen, dass die zwei scheinbar verschiedenen Substanzen identisch seien und nur verschiedene Formen desselben Salzes darstellen. Eine Analyse der durch Umkrystallisiren gereinigten Substanz führte auf die Formel