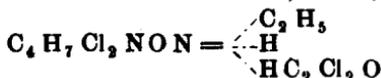


### Chloralcyanidcyanat und Aethylamin.

Chloralcyanidcyanat und Aethylamin zusammengebracht reagieren unter so starker Wärmeentwicklung auf einander, dass das Gemisch gekühlt werden muss; es entweicht Blausäure in Strömen und die Flüssigkeit erstarrt zu einer gelben, strahligen Masse.

Das Reactionsproduct ist in Aether und Alkohol löslich, aus welchen es in körnigen, gelben Krystallen rein erhalten wird, es schmilzt bei 45° und ist sublimirbar; mit Wasser, Säuren und Alkalien gekocht zerlegt sich der Körper.

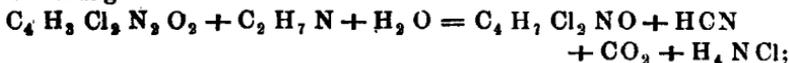
Analysirt liefert die Substanz Werthe, welche zu der Formel



führen.

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C	48	30.96	30.71	30.81		
H	7	4.51	4.79	4.60		
Cl	71	45.16	—	—	45.00	
N	14	9.03	—	—	—	9.72
O	16	10.34				
	156	100.00				

Die Bildung des Aethylamidodichloraldehyd erfolgt nach der Gleichung:



direct aus dem Chloralhydrat erhält man auch hier das entsprechende Amid, wenn man dem Gemische von Aethylamin und Chloral eine Lösung von Kaliumcyanid hinzufügt.

Nachdem durch obige drei Fälle nachgewiesen wurde, dass sich aus dem Chloralhydrat Amide nur bei Gegenwart von Kaliumcyanid erhalten lassen, so wäre der Weg zur Darstellung anderer, namentlich jener aus den Polyaminen resultirender Amide vorgezeichnet. Die Darstellung dieser Substanzen habe ich nicht weiter verfolgt.

### 230. W. Klobukowsky: Zur Kenntniss der Rufgallussäure.

Dritte Mittheilung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXIX.)

(Eingegangen am 19. April.)

Schon früher habe ich erwähnt<sup>1)</sup>, dass zahlreiche Versuche die Anzahl der Acetylgruppen in der Acetylrufgallussäure festzustellen zu keinem Resultate geführt haben. Ich konnte mich nicht ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1257.

schliessen diese Untersuchung aufzugeben und bin in letzter Zeit bemüht gewesen, auf neuen Wegen zu dem gewünschten Ziele zu gelangen. Die in Gemeinschaft mit E. Nölting<sup>1)</sup> gemachte Beobachtung, dass die Salzsäure selbst bei 250° ohne Einwirkung auf die Rufigallussäure ist, führte zu dem Versuche die Essigsäure in der Acetylrufigallussäure, um sie bestimmen zu können, mittelst Salzsäure in Freiheit zu setzen. In dem Ende wurde Normalsalzsäure in Anwendung gebracht, so dass sich die nach der Zersetzung freigewordene Essigsäure mittelst Normalalkali bestimmen liess. Die Operation wurde in zugeschmolzenen Röhren bei 150° vorgenommen, allein selbst nach mehrstündigen Erhitzen war die Umwandlung keine vollständige, so dass diese Methode sich ebenfalls als unbrauchbar erwies.

#### Einwirkung von Monochloracetylchlorid.

Statt der Acetylgruppen versuchte ich nun die Monochloracetylgruppe  $C_2H_5ClO$  in die Rufigallussäure einzuführen.

Da ich das Monochloressigsäureanhydrid<sup>2)</sup> nicht erhalten konnte, so brachte ich das Monochloracetylchlorid in Anwendung. Zu dem Zwecke wurden 10 Grm. Rufigallussäure mit 80 Grm. Monochloracetylchlorid am Rückflusskühler, welcher durch eine Chlorcalciumröhre verschlossen war, 18—20 Stunden lang erhitzt. Die Operation wurde unterbrochen, als die Reaktionsmasse sich nicht weiter veränderte und die Entwicklung von Salzsäuregas nicht weiter beobachtet wurde. Die Reaction verlief nicht so glatt, wie bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Rufigallussäure.

Die gelblich gewordene Masse wurde durch Filtriren von gebildeter Monochloressigsäure und unzersetzt gebliebenem Monochloressigsäurechlorid getrennt, mit Eisessig zunächst gewaschen und dann ausgekocht. Es löste sich wenig davon und das Gelöste krystallisirte theils nach dem Erkalten, theils nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels in mikroskopischen Nadeln von gelbbrauner Farbe.

Eine Verbrennung und eine Chlorbestimmung nach der E. Kopp'schen Methode zeigten, dass nur eine Monochloracetylgruppe eingeführt worden war.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 982.

<sup>2)</sup> Der Versuch, das Monochloressigsäureanhydrid aus wasserfreiem monochloressigsäurem Kalium mit Monochloracetylchlorid darzustellen, ist nicht gelungen. Die beiden Substanzen zusammengebracht, reagirten auf einander, beim Erhitzen destillirte eine hochsiedende zu Krystallen erstarrende farblose Flüssigkeit, die aber zum grössten Theil aus Monochloressigsäure bestand.

	Theorie.		Versuch.	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>16</sub>	192	50.46	50.82	—
H <sub>9</sub>	9	2.36	2.78	—
Cl	35.6	9.93	—	8.87
O <sub>9</sub>	144	37.84	—	—
	380.5	99.99		

Dieser Körper ist in Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol unlöslich, in Eisessig schwarz löslich. In concentrirter Kalilauge löst er sich mit indigoblauer Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auf.

Als Rückstand nach dem Auskochen mit Eisessig blieb ein grün-gelbes, undeutlich krystallinisches Pulver zurück, welches nicht weiter untersucht wurde.

Es führte also auch diese Methode, durch Einführung von Monochloracetylgruppen die Anzahl der Hydroxyle in der Rufigallussäure zu bestimmen, zu keinem Resultate.

Auch mit Benzoylchlorid behandelt, lieferte Rufigallussäure ein Product, welches sich aber seiner Unlöslichkeit wegen zur Untersuchung nicht eignete.

#### Zersetzung der Acetylrufigallussäure mittelst Kalilauge.

Rufigallussäure löst sich in concentrirter Kalilauge mit schön indigoblauer Farbe auf. Die alkalische Lösung zieht beim Stehen an der Luft oder beim Kochen mit Begierde Sauerstoff an, indem schwarze Producte gebildet werden; aus der Lösung wird durch Säure verunreinigte Rufigallussäure niedergeschlagen. Beim Erhitzen der alkalischen Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre findet indessen keine Veränderung statt und die Rufigallussäure fällt auf Zusatz von Säure in schönen, orangegelben Flocken nieder. Auf dieses Verhalten schien sich endlich eine zuverlässige Bestimmung der Essigsäure in der acetylrten Rufigallussäure gründen zu lassen, da man aus einer Rufigallussäure mit sechs Acetylgruppen durch Verseifung und subsequente Behandlung mit Salzsäure eine wesentlich geringere Menge von Rufigallussäure erhalten musste, als aus einer vierfach acetylrten. Der Procentgehalt an ausgeschiedener Rufigallussäure ist in der That ein höchst verschiedener, je nachdem das behandelte Product sechs oder vier Acetylgruppen erhält; sechsfach acetylrte Rufigallussäure liefert beim Verseifen 54.67 pCt., vierfach acetylrte hingegen 64.40 pCt. Rufigallussäure.

Die Analyse des schon früher<sup>1)</sup> beschriebenen Acetylderivates nach dieser Methode wurde auf folgende Weise ausgeführt. Die ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1257.

wonnene Substanz wurde in einen konischen Kolben gebracht, welcher mit einem dreifach durchbohrten Kautschuckpfropfen verschlossen wurde. Die eine Oeffnung dient zur Aufnahme eines Scheidetrichters, welcher zuerst mit Kalilauge, dann mit Salzsäure gefüllt wird. Durch die zweite Oeffnung wird die Verbindung mit dem Wasserstoffapparate hergestellt und durch die dritte endlich trägt ein zu feiner Spitze ausgezogenes Glasrohr zur Ableitung, durch welches der Wasserstoff und der beim Kochen sich entwickelnde Dampf austritt. Man beginnt damit den Wasserstoff so lange durch den Apparat zu leiten, bis alle Luft ausgetrieben ist, was in 10—15 Minuten zu erreichen ist. Nuncmehr öffnet man den Hahn des Scheidetrichters und lässt 25—50 Cc. concentrirter Kalilauge einfließen, erwärmt gelinde, bis Alles gelöst ist. Alsdann lässt man ebenfalls durch den Scheidetrichter 25—50 Cc. Wasser eintreten und erhitzt die Flüssigkeit bis zum Sieden, bei welcher Temperatur sie 20—30 Minuten gehalten wird. Während der ganzen Operation geht ein continuirlicher Strom Wasserstoff durch den Apparat. Man hat jetzt nur noch einen Ueberschuss von Salzsäure zufließen zu lassen. Nach dem Ausfallen der Rufgallussäure wird mit heissem Wasser gewaschen, in welchem sie vollkommen unlöslich ist, und die Flüssigkeit von dem abgesetzten Niederschlag abgossen. Nach drei- bis viermaliger Wiederholung dieser Operation, welche wesentlich beschleunigt wird, wenn man jedesmal ein Paar Tropfen Salzsäure zusetzt, ist der Niederschlag nahezu ausgewaschen. Die decantirte Flüssigkeit lässt man durch ein bei 130° getrocknetes und gewogenes Filter laufen, auf welchem der ganze Niederschlag gesammelt und schliesslich mit heissem Wasser gewaschen wird; er ist dann vollkommen frei von Chlorkalium.

Der Niederschlag wird bei 130° getrocknet und gewogen.

Die auf beschriebene Weise ausgeführten Analysen der Acetylrufigallussäure lieferten folgende Zahlen:

I. 0.4298 Grm. Substanz lieferten 0.2332 Grm. oder 54.25 pCt. Rufgallussäure.

II. 0.3758 Grm. Substanz lieferten 0.2034 Grm. oder 54.12 pCt. Rufgallussäure.

Wie bereits bemerkt, verlangt die Theorie aus der sechsfach acetylrten Verbindung  $C_{14}H_2(C_2H_3O)_6O_8$  54.68 pCt. Rufgallussäure.

Diese Zahlen müssen als ein unzweifelhafter Beweis angesehen werden, dass die acetylrte Rufgallussäure sechs Acetylgruppen enthält.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab Zahlen, welche, wenn auch der procentische Unterschied zwischen vier- und sechsfach acetylrter Rufgallussäure sehr unbedeutend ist, gleichwohl mehr für Hexacetylrufigallussäure stimmen.

0.2350 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0.0814 Grm. Wasser und 0.4822 Grm. Kohlensäure.

Die Formeln:

1)  $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_8$  und 2)  $C_{14}H_2(C_2H_3O)_6O_8$   
entsprechen folgenden Werthen:

	Theorie		Versuch.
	I.	II.	
C	55.93	56.11	55.96
H	3.38	3.59	3.83

Nachdem mir nunmehr eine genaue Methode zur Bestimmung der Acetylgruppen in der acetylrten Rufigallussäure zu Gebote stand, schien es von Interesse, die von H. Schiff<sup>1)</sup> dargestellte und analysirte Verbindung mit Hülfe derselben ebenfalls zu analysiren.

Die von dem genannten Forscher befolgte Methode die Zahl der Acetylgruppen in der Rufigallussäure zu bestimmen, hat mir so wenig übereinstimmende Resultate geliefert, dass ich geneigt bin, die von H. Schiff gefundene Zahl, welche vier Acetylgruppen in dem von ihm untersuchten Präparate andeutet, für eine zufällige zu halten. Die Ursache der Ungenauigkeit scheint mir dadurch bedingt zu sein, dass die Rufigallussäure bei Gegenwart von Magnesia, wie von Alkalien, durch den Sauerstoff der Luft verändert wird. Es schien mir wahrscheinlich, dass die von H. Schiff dargestellte Verbindung ebenfalls sechs Acetylgruppen enthalten möge und dass er durch die Anwendung einer in diesem speciellen Fall unzuverlässigen Methode der Analyse zu der Annahme geführt worden sei, dass die von ihm entdeckte Verbindung eine vierfach acetylrte sei. Die nach seiner Vorschrift durch Kochen von Rufigallussäure mit Essigsäureanhydrid gewonnene Acetylverbindung krystallisirte in gelben Nadeln, welche, was Form und Farbe anbelangt, der von mir unter Druck dargestellten Acetylverbindung in jeder Beziehung ähnlich waren. Der bei 140° getrocknete Körper nach der oben beschriebenen Methode analysirt, lieferte in der That Zahlen, welche mit den der sechsfach acetylrten Rufigallussäure entsprechenden Werthen übereinstimmen.

0.4096 Grm. Substanz lieferten 0.2226 Grm. oder 54.34 pCt. Rufigallussäure. Die Theorie verlangt 54.67 pCt.

Die für die Bestimmung der Acetylgruppen in der Acetylrufigallussäure oben angegebene Methode hat sich für das acetylrte Reductionsproduct als nicht brauchbar erwiesen, denn es wird durch kochendes Kali in einem nicht vollkommen unlöslichen und an der Luft sich zersetzenden Körper verwandelt.

Die Anzahl der Hydroxylgruppen in jenem Product muss vor der Hand unentschieden bleiben, jedoch verleiht seine Entstehung

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 170, 81.

aus der Rufigallussäure der Annahme Wahrscheinlichkeit, dass auch diese Verbindung sechs Hydroxylgruppen enthält.

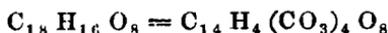
Einwirkung von Jodmethyl bei Gegenwart von Kalilauge.

Rufigallussäure wurde mit einem Ueberschusse von Jodmethyl bei Gegenwart von Kali, Wasser und etwas Methylalkohol drei bis vier Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit war eine rothe, in Wasser unlösliche, pulverige Masse entstanden, welche vom Wasser und überschüssigem Jodmethyl befreit, nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Essigäther vollkommen rein erhalten wurde.

Der in prachtvollen goldglänzenden Blättchen oder lanzettenförmigen Nadeln krystallisirende Körper ist in Aether unlöslich, schwer löslich in kochendem Alkohol, aus welchem er beim Erkalten nahezu vollständig ausfällt. Er ist leicht löslich in Essigäther und Eisessig. Von concentrirter Kali- oder Natronlauge wird er schwer und erst beim Kochen mit rother Farbe, von concentrirter Schwefelsäure leicht mit carmoisinrother Farbe gelöst; aus der letzten Lösung fällt Wasser gelbe Flocken aus. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 220°, ist jedoch nicht genau zu bestimmen.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen deuten auf eine vierfach methyilirte Rufigallussäure.

Die Formel



verlangt

	Theorie.		Versuch.
C <sub>18</sub>	216	60.00	60.29
H <sub>16</sub>	16	4.45	4.59
O <sub>8</sub>	128	35.56	—
	360	100.00.	

Einwirkung von Jodäthyl bei Gegenwart von Kali.

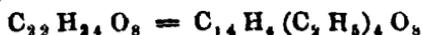
Rufigallussäure auf eben dieselbe Weise mit Jodäthyl behandelt, liefert einen rothen, in Wasser unlöslichen pulverigen Körper, der nach dreimaligem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in schönen rabinrothen Nadeln von vollendeter Reinheit erhalten wurde.

Sie sind in kochendem Alkohol ziemlich schwer löslich, und krystallisiren nach dem Erkalten beinahe vollständig wieder heraus. In Aether sind sie schwer löslich, leicht löslich dagegen in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigäther und heissem Eisessig.

In concentrirter Kali- oder Natronlauge löst sich die Aethylverbindung beim Kochen nur schwierig mit rother Farbe auf. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit carmoisinrother Farbe, Wasser fällt aus der Lösung weisse Flocken. Sie schmelzt etwas über 180°.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche der Teträthylrufigallussäure entsprechen.

Die Formel



verlangt

	Theorie.		Versuch.	
C <sub>32</sub>	254	63.46	63.18	
H <sub>24</sub>	24	5.76	6.02	
O <sub>8</sub>	128	30.78	—	
	410	100.00.		

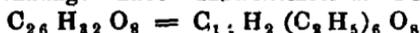
## Einwirkung von Jodäthyl auf Tetraäthylrufigallussäure.

Da die Rufigallussäure, wie ich bereits nachgewiesen habe, sechs Hydroxylgruppen enthält, so lag der Gedanke nahe, dass bei einer weiteren Behandlung mit Jodäthyl die Wasserstoffatome der beiden letzten Hydroxylgruppen der Tetramethyl- oder Aethylrufigallussäure ebenfalls durch Methyl- oder Aethylradicale ersetzt werden können.

Um diese Frage experimentell zu entscheiden, wurde zuerst Tetraäthylrufigallussäure dargestellt und nach Beendigung der Reaction dem Gemenge in der Röhre von Neuem Kali und Jodäthyl im Ueberschuss zugesetzt und die Digestion bei 120° bis 130° während weiteren vier Stunden fortgesetzt. Der feste Rückstand von der Flüssigkeit durch Absaugen befreit, zeigte eine goldgelbe Farbe. Er wurde aus verdünntem Alkohol, in dem er beim Erwärmen leicht löslich ist, in schönen orangegelben Nadeln rein erhalten. Die Verbindung löst sich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und heissem Eisessig mit gelber Farbe auf. Aus Schwefelkohlenstoff scheidet sie sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in strahligen Gruppen gelber Nadeln aus.

Von Natron- oder Kalilauge wird sie gar nicht aufgelöst, die gelbe Farbe geht beim Kochen nur oberflächlich in Roth über; concentrirte Schwefelsäure löst sie mit carmoisinrother Farbe auf, durch Wasser fallen aus der Lösung gelbe Flocken. Der Schmelzpunkt liegt etwa über 140°.

Zwei Verbrennungen haben unzweifelhaft die Formel



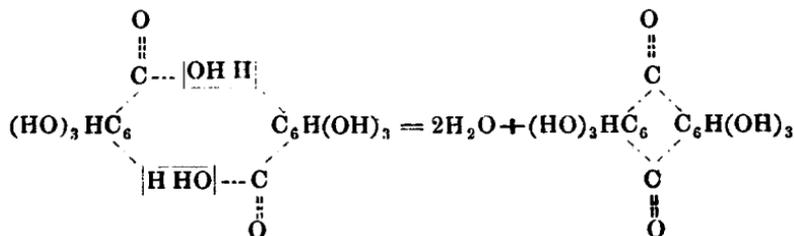
festgestellt, woraus sich ergibt, dass die in Rede stehende Substanz in der That die erwartete Hexäthylrufigallussäure ist.

	Theorie.		Versuch.	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>26</sub>	312	66.10	65.82	65.73
H <sub>12</sub>	32	6.77	6.96	7.04
O <sub>8</sub>	128	27.12	—	—
	472	99.99.		

Bei der Tetramethylrufigallussäure wurde ähnliche Einwirkung beobachtet, aber nicht weiter verfolgt.

Durch die Darstellung und Analyse der sechsfach acetylrten Rufigallussäure, sowie der oben beschriebenen Hexaethylrufigallussäure, scheint es mir in unzweifelhafter Weise festgestellt, dass die Rufigallussäure in der That sechs Hydroxylgruppen enthält. Sie ist demnach kein zur Benzolreihe gehörender Körper, sondern ein Anthracenderivat, beziehungsweise ein Hexoxyanthrachinon. Die von Jaffé<sup>1)</sup> später von E. Nölting und mir<sup>2)</sup> gegebene Structurformel der Rufigallussäure, die sich im Uebrigen von der Jaffé'sehen nur insofern unterscheidet, als sie der neuen Structurformel des Anthracens entspricht, hat sich mithin vollkommen bestätigt.

Demnach entsteht die Rufigallussäure aus 2 Moleculen Gallussäure unter Austritt von 2 Moleculen Wasser in der Weise, dass die zwei Hydroxyle der Carboxylgruppen sich wechselseitig mit je einem Wasserstoffatome des Kernes vereinigen, während die Hydroxylgruppen desselben unangegriffen bleiben und wirklich ein Hexoxyanthrachinon entsteht, was durch folgendes Schema veranschaulicht wird:



Die relative Stellung der Hydroxylgruppen in der Rufigallussäure wird so lange unentschieden bleiben müssen, als diestellungsfrage der Hydroxyle in der Gallussäure noch unerklärt sein wird.

In der Hoffnung, dass aus Protocatechusäure oder einem Gemenge von Gallussäure und Salicylsäure durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure der Rufigallussäure analoge Körper entstehen würden, habe ich auch diese Säuren in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Protocatechusäure gab nach der Behandlung mit Schwefelsäure nur kleine Mengen eines in Wasser unlöslichen schwarzbraunen Niederschlages.

Ein Theil Gallussäure mit zwei Theilen Salicylsäure wurde mit dem 5—6 fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben mit eingesenktem Thermometer allmählig bis auf 115° erhitzt. Diese Lösung zeigte dieselben Farbenreactionen, wie sie bei der Bildung von Rufigallussäure beobachtet werden, es entstand schliesslich eine carmoisinrothe Flüssigkeit. Nach fünfständigem Erhitzen wurde dieselbe

<sup>1)</sup> Diese Berichte, III, 694.

<sup>2)</sup> Diese Berichte, VIII, 981.

in kaltes Wasser gegossen, wobei ein dunkelbrauner, flockiger Niederschlag entstand. In der Flüssigkeit konnte mit Eisenchlorid keine Gallussäure nachgewiesen werden, es zeigte sich nur schwache violett-rote Färbung, von Spuren Salicylsäure herrührend.

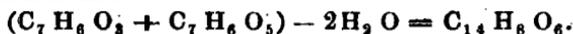
Durch Decantation wurde der Niederschlag von der Schwefelsäure befreit, getrocknet und mit durch Eisessig angesäuertem Alkohol ausgekocht. Der Körper löste sich sehr schwer darin auf. Nach dem Erkalten und schliesslich nach dem Abdestilliren des Alkohols schieden sich rubinrothe mikroskopische Nadeln aus. Sie zeigten die Reactionen der Rufigallussäure; von concentrirter Schwefelsäure wurden sie mit carmoisinrother, von Kali mit prachtvoll indigoblauer Farbe aufgenommen.

Etwas über 120° getrocknet, nahm der Körper eine gelblichbraune Farbe an. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den Werthen der Rufigallussäure stimmen.

Die Formel  $C_{14} H_8 O_8$  verlangt

	Theorie.		Versuch.
$C_{14}$	168	55.26	55.00
$H_8$	8	2.63	2.99
$O_8$	128	42.10	—
	304	99.99.	

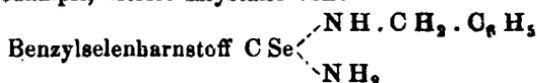
Hätte sich 1 Mol. Salicylsäure mit 1 Mol. Gallussäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser vereinigt, so hätte man ein Tetraoxyanthrachinon erhalten müssen:



## Correspondenzen.

231. H. Schiff, aus Turin, den 13. April 1877.

Lässt man nach P. Spica (Gazz. chim) salzsaures Benzylamin und Selenocyankalium in kalter wässeriger oder alkoholischer Lösung auf einander einwirken, so scheidet sich in letzterem Falle Chlorkalium aus und das Filtrat, zuerst auf dem Wasserbad und dann im Vacuo abgedampft, liefert Krystalle von:



Bei Anwendung warmer Lösungen scheidet sich viel Selen ab und man erhält nur wenig und unreines Produkt. — Die neue Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und die Lösungen