

Es ist mir leider nicht möglich gewesen, die von mir dargestellte Säure zu analysiren. Abgesehen davon, dass nur ein Theil der Aldehydooxyphtalsäuren durch Permanganat oxydirt wird, bietet auch die Isolirung der gebildeten Tricarbonensäure Schwierigkeiten. Da sie nämlich in Wasser sehr leicht, in Aether aber schwer löslich ist, so lässt sie sich nur partiell mit Aether extrahiren; und beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Natriumbisulfit nimmt der Aether schwefelige Säure auf, wodurch seine Löslichkeit für Oxytrimesinsäure noch verringert wird, so dass dieselbe grossentheils in das Natriumbisulfit übergeht.

Da es mir nicht möglich ist, diese Arbeit fortzusetzen, so habe ich mich veranlasst gesehen, die bisherigen Resultate trotz ihrer Unvollständigkeit der Gesellschaft mitzutheilen.

### 198. A. W. Hofmann: Ueber die Aethyläther der Pyrogallussäure und das Cedrret der Aethylreihe.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXX; vorgetragen vom Verfasser.)

Versuche<sup>1)</sup>, welche ich der Gesellschaft vor einigen Wochen mittheilte, haben in dem Cedrret einen Abkömmling des Dimethyläthers der Pyrogallussäure erkennen lassen. Angesichts dieses Ergebnisses lag der Gedanke nahe, homologe Cedrrete zu studiren. Diese Studien, bei denen ich mich wiederum der werthvollen Hülfe des Hrn. Dr. Georg Körner erfreute, haben sich zunächst der aus dem Pyrogallussäure-Diäthyläther entstehenden Verbindung zugewendet.

Ueber die Aethyläther der Pyrogallussäure liegt bereits eine dankenswerthe Arbeit von Hrn. R. Benedikt<sup>2)</sup> vor. Zur Darstellung derselben hat sich dieser Forscher des Verfahrens bedient, welches zuerst von Zeise für die Erzeugung des Mercaptans eingeführt, und später von Hrn. v. Gorup-Besanez<sup>3)</sup> zur Gewinnung von Guajacol angewendet worden ist, nämlich der Wechselwirkung zwischen äthylschwefelsauren und den Salzen der Säure, deren Aether erhalten werden soll. Hr. Benedikt hat auf diese Weise den Monoäthyläther und einen Diäthyläther der Pyrogallussäure erhalten, von denen er den ersteren als eine bei 95<sup>0</sup> schmelzende, krystallinische Materie, den letzteren als eine constant bei 262<sup>0</sup> siedende, bei —10<sup>0</sup> nicht erstarrende Flüssigkeit beschreibt.

Bei meinen Versuchen wurde im Wesentlichen nach dem Verfahren gearbeitet, welches Hr. Benedikt beschrieben hat, d. h. es wurden Pyrogallussäure, Aetzkali und äthylschwefelsaures Kalium mit

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XI, 329.

<sup>2)</sup> R. Benedikt, diese Berichte IX, 125.

<sup>3)</sup> v. Gorup-Besanez, Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 247.

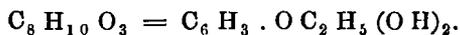
einem grossen Ueberschuss von absolutem Alkohol in Sodawasserflaschen 25—30 Stunden lang bei 100° digerirt. Ich verdanke der Güte des Hrn. Dr. Frank in Charlottenburg geprüfte Flaschen dieser Art, welche mit dem Fritzner'schen Verschlusse versehen, für derartige Zwecke vortreffliche Dienste leisten. Hr. Benedikt hat es unterlassen, die Verhältnisse, unter denen er arbeitete, näher anzugeben. Er erwähnt allerdings, dass er die Flaschen mit 30 Gr. Pyrogallussäure und den erforderlichen Mengen Aetzkalis und äthylschwefelsauren Kaliums beschickt habe. In dieser Angabe liegt aber insofern eine Unsicherheit, als man im Zweifel bleibt, welcher von den drei möglichen Aethern der Berechnung zu Grunde gelegt wurde. Richtige Verhältnisse sind aber, wie zahlreiche Versuche gelehrt haben, von recht erheblichem Einfluss auf das Ergebniss der Darstellung. Die besten Ausbeuten wurden gewonnen, wenn auf 1 Mol. Pyrogallussäure 3 Mol. Aetzkali und 3 Mol. äthylschwefelsaures Kalium in Anwendung gebracht wurden.

Die so ausgeführten Versuche, welche mehrfach und in wechselndem Maassstabe angestellt wurden, haben Resultate geliefert, welche denen des Hrn. Benedikt als Ergänzung dienen können. Man erhält nämlich auf diese Weise immer gleichzeitig neben dem primären und secundären auch den tertiären Aether der Pyrogallussäure. Alle drei sind starre, wohlkrystallisirende Substanzen, auch der secundäre Aether, welcher, wie eben bemerkt, von Hrn. Benedikt als Flüssigkeit gewonnen wurde. Man könnte annehmen, dass wir trotz dieser Verschiedenheit des Aggregatzustandes denselben Körper in Händen gehabt haben, allein da auch etwas verschiedene Siedepunkte beobachtet wurden, so darf man wohl an Isomerieen denken, welche nicht ausgeschlossen sind, wenn wir für die Pyrogallussäure eine unsymmetrische Construction gelten lassen.

Um die Aether aus dem Rohproducte der Reaction abzuscheiden, sättigt man die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure an, entfernt alsdann den Alkohol durch Destillation im Wasserbade und schüttelt den trockenen stark gefärbten Rückstand mit Aether aus. Der Aether hinterlässt nach dem Verdampfen ein dunkelbraunes Oel von auffallendem Buchenholztheergeruch, welches noch erhebliche Mengen von unveränderter Pyrogallussäure enthält und deshalb mit seinem eigenen Volum Wasser gewaschen wird. Das zurückbleibende Oel löst sich zum grossen Theile in Natronlauge; was sich löst, ist der primäre und secundäre Aether, das Ungelöste ist tertiärer Aether. Die Scheidung der beiden ersteren ist nicht leicht. Am besten ist die Reindarstellung in der Art gelungen, dass man das Gemenge der drei Aether mit einer ganz unzulänglichen Menge Natronlauge behandelte. Was unter diesen Umständen in Lösung geht, ist der primäre Aether.

### Pyrogallussäure-Monoäthyläther.

Versetzt man die auf die eben angegebene Art erhaltene alkalische Lösung mit Salzsäure, so fällt ein braunes Oel, in dem sich schon nach kurzer Zeit Krystalle zeigen. Destillirt man das Oel, so geht eine lichtgelbe Flüssigkeit über, welche nunmehr bereits vollständig erstarrt. Man saugt die Mutterlauge von den Krystallen ab, presst die letzteren zwischen Filtrirpapier und krystallisirt dieselben alsdann mehrfach aus sehr verdünntem Alkohol um. So werden schöne, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln von brennendem Geschmack und schwachem Buchenholztheergeruch erhalten, welche in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich sind. In verdünnter Natronlauge löst sich der Aether, aber auch mit concentrirter bildet er kein krystallinisches Salz. Die alkalischen Lösungen nehmen an der Luft schnell eine tiefbraune Farbe an, gerade wie die Pyrogallussäure, der sie überhaupt nahe stehen. Die in Lösungen von Eisenoxydulsalzen durch den Aether hervorgebrachte blauviolette Färbung ist ebenfalls derjenigen, welche die Pyrogallussäure erzeugt, sehr ähnlich. Der Schmelzpunkt des Aethers liegt bei  $95^{\circ}$ , also genau der Temperatur, welche Hr. Benedikt als den Schmelzpunkt des Pyrogallussäure-Monoäthyläthers angegeben hat. In der That führt auch die Analyse der *in vacuo* getrockneten Substanz zu der Formel

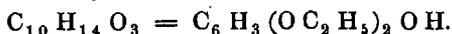


Der Monoäthyläther der Pyrogallussäure wird von Oxydationsmitteln, Kaliumbichromat, Eisenchlorid u. s. w. heftig angegriffen; die Lösungen färben sich tiefbraunroth, es ist aber bis jetzt nicht gelungen, gut definirte Oxydationsproducte zu erhalten.

### Pyrogallussäure-Diäthyläther.

Wird das mit unzureichender Menge Alkali behandelte ölige Product von der alkalischen, wässerigen Lösung getrennt, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystallnadeln aus dem Oele ab, welche vorzugsweise den Diäthyläther darstellen. Da aber, wie aus dem Vorhergehenden bereits erhellt, die obige Flüssigkeit auch den Triäthyläther enthält, so behandelt man sie zweckmässig alsbald mit einem grossen Ueberschuss von Kalilauge. Schüttelt man die Mischung, auf der man farblose Oeltropfen schwimmen sieht, mit Aether, so nimmt dieser den Triäthyläther auf. Es empfiehlt sich, diese Operation zwei bis drei Mal zu wiederholen, damit der tertiäre Aether möglichst vollständig entfernt sei. Die dunkel gefärbte, alkalische Flüssigkeit wird alsdann mit Salzsäure übersättigt und von Neuem mit Aether ausgeschüttelt, welcher nunmehr den Diäthyläther aufnimmt, dem indessen noch kleine Mengen der primären Verbindung beigemischt sein können. Der Aether hinterlässt beim Verdampfen eine nur wenig

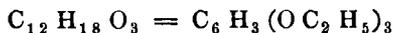
gefärbte Krystallmasse, welche man durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol reinigt. Nach drei bis vier Krystallisationen bleibt der Schmelzpunkt der Krystalle constant bei  $79^{\circ}$ . Die Analyse der im luftleeren Raume getrockneten Verbindung führte zu der Formel



In seinem Geschmack und Geruch sowie im Verhalten gegen Lösungsmittel gleicht der secundäre dem primären Pyrogallussäure-Aethyläther. In verdünnter Natronlauge löslich, bildet er mit concentrirter eine schön krystallisirte Verbindung, welche sich an der Luft nicht mehr schwärzt. Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf beide Körper beobachtet man indessen Erscheinungen, die nicht verschiedener gedacht werden können. Während sich der Monoäthyläther, wie bereits bemerkt, leicht oxydirt, ohne aber krystallisirende Producte zu liefern, erstarrt der Diäthyläther bei der Berührung mit Oxydationsmitteln fast augenblicklich zu einer prachtvollen Krystallmasse. Diese Krystalle sind, wie so gleich weiter unten des Näheren erörtert werden soll, das Cedriret oder Cörolignon der Aethylreihe.

#### Pyrogallussäure-Triäthyläther.

Wie man die ätherische Lösung dieses Aethers erhält, ist bereits angeführt worden. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt die triäthylirte Verbindung als ein dunkel gefärbtes Oel zurück, welches durch Destillation nahezu farblos wird. Rectificirt man das bei  $250^{\circ}$  übergehende,  $\frac{4}{5}$  des Rohproductes, so erstarrt das Destillat zu einer faserigen Krystallmasse, welche schon bei sehr niedriger Temperatur schmilzt. Diese Krystalle sind indessen noch keine unitare Substanz. Löst man sie in Alkohol und versetzt die in einer Kältemischung stehende Flüssigkeit mit Wasser, bis sie sich trübt, so schiessen prachtvolle weisse Nadeln an, während in dem verdünntem Alkohol ein Körper gelöst bleibt, der auf Zusatz von mehr Wasser als Oel ausfällt. Ich habe diesen Körper, dessen Auftreten unter den gegebenen Bedingungen zum Nachdenken auffordert, bis jetzt nicht in hinreichender Menge erhalten, um seine Natur feststellen zu können. Die Krystalle lassen sich leicht durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen. Sie stellen den Triäthyläther der Pyrogallussäure dar, welcher bei  $39^{\circ}$  schmilzt. In seinen physikalischen Eigenschaften sowie im Verhalten zu Lösungsmitteln gleicht der tertiäre Aether den beiden vorher beschriebenen. Wie bereits aus der Darstellungsweise hervorgeht, wird er von den Alkalien nicht gelöst. Im reinen Zustande färbt er sich nicht mehr, wenn er in Berührung mit Alkalien der Luft ausgesetzt wird. Die Analyse des im luftleeren Raum getrockneten Aethers bestätigt die von der Theorie angedeutete Formel

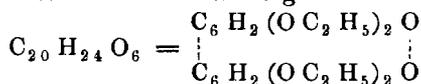


Auch der Triäthyläther wird von Oxydationsmitteln, namentlich aber von rauchender Salpetersäure, lebhaft angegriffen. Es entstehen, zumal durch die Einwirkung der letzteren, verschiedene, sehr schön krystallisirende Producte, welche noch eines eingehenderen Studiums bedürfen.

#### Aethylcedrilet.

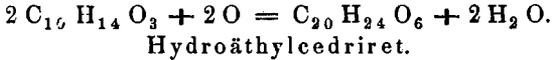
Dieser Name ist eigentlich nicht ganz legitim gebildet, denn man könnte denken, es handle sich hier um ein Cedrilet, dem man noch die Aethylgruppe eingefügt habe, während ein cedriletartiger Körper gemeint ist, welcher statt der Methylradicale Aethylgruppen enthält. Diese Verbindung entsteht, wie bereits bemerkt, aus dem Pyrogallussäure-Diäthyläther und zwar genau unter denselben Bedingungen, unter denen sich die entsprechende Methylverbindung bildet. Ich darf daher auf das verweisen, was ich vor einigen Wochen der Gesellschaft über die Erzeugung des Cedrilets <sup>1)</sup> *par excellence* mitgetheilt habe. Es sei indessen doch bemerkt, dass die Darstellung auch dieses Körpers am schönsten durch Behandlung des Aethers in eisessigsaurer Lösung mit Kaliumbichromat gelingt. Die Ausscheidung der Krystalle aus der sich schnell tief dunkelroth färbenden Flüssigkeit lässt aber in diesem Falle etwas länger auf sich warten, da die neue Verbindung in Eisessig löslich ist, eine Eigenschaft, welche der methylirten Substanz abgeht. Lässt man die eisessigsaurer Lösung, welche sich auf Zusatz des chromsauren Salzes gelinde erwärmt hat, langsam erkalten, so scheidet sich eine prachtvolle Krystallisation grosser, wohlausgebildeter Prismen ab, welche im durchfallenden Lichte eine rein carmoisinrothe Farbe zeigen, während sie im auffallenden den goldgrünen Glanz der Canthariden mit einem Stich ins Blaue reflectiren. Auch aus Alkohol, besonders verdünntem, krystallisirt die Verbindung sehr schön. Sie scheidet sich alsdann in langen, dünnen Nadeln aus. In Wasser und ebenso in Aether löst sich die Aethylverbindung so gut wie nicht. Sowohl durch Zerreiben als auch durch Trocknen im Wasserbade nimmt der Körper eine hellrothe Farbe an. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Aethylkörper mit prachtvoll kornblumenblauer Farbe, derjenigen ähnlich, welche bei der Lösung der Methylverbindung entsteht.

Obwohl Bildungsweise sowohl als Eigenschaften über die Natur der vorliegenden Substanz keinen Zweifel lassen konnten, so ist sie doch analysirt worden und die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz hat denn auch, wie dies nicht anders erwartet werden konnte, gezeigt, dass hier die Verbindung

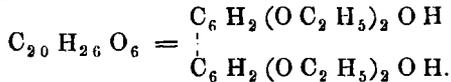


<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XI, 335.

vorliegt, welche durch die Einwirkung eines Mol. Sauerstoff auf 2 Mol. des secundären Aethers unter Austritt von 2 Mol. Wasser gebildet wird.



Die Hydrirung des Aethylcedrrets gelingt am besten in alkoholischer Lösung mittelst eines Stromes von schwefligsaurem Gas oder einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure. Die Flüssigkeit entfärbt sich nach wenigen Augenblicken und bald scheiden sich lange, schneeweisse, seideglänzende Nadeln der Hydroverbindung aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man den Körper leicht vollkommen rein. Er schmilzt, jedoch nicht ohne Zersetzung, bei etwa 176°. Die Hydroverbindung ist leicht löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab die von der Theorie angedeutete Zusammensetzung



Im trockenen Zustande verändert sich der Hydrokörper nicht; feucht, namentlich bei erhöhter Temperatur, der Luft ausgesetzt, röthet er sich. Durch alle Oxydationsmittel, selbst die gelindesten, wird er rasch wieder in Aethylcedrret zurückverwandelt.

### 199. M. Salzmann und H. Wichelhaus: Ueber die Zersetzung des Braunkohlentheeröls in der Glühhitze.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Salzmann; im Anschlusse an die Mittheilung von HH. Liebermann und Burg.)

Die von den HH. Liebermann und Burg besprochene Umwandlung der mit Paraffin vorkommenden Kohlenwasserstoffe in Benzol u. s. w. scheint in Folge der Anregung des Vereins für Gewerbfleiss gegenwärtig an mehreren Orten studirt zu werden. Auch wir sind seit einiger Zeit damit beschäftigt und können zunächst bestätigen, was bezüglich der zu wählenden Antheile des Kohlenwasserstoff-Gemenges als zweckmässig erkannt wurde. Unter Anwendung von Holzkohle nach Lissenko erhielten wir die beste Ausbeute (4 pCt. unter 120° siedendes, Nitrobenzol lieferndes Oel) aus der zwischen 200 und 300° siedenden Fraction eines von B. Hübner in Zeitz bezogenen Braunkohlentheeröls.

Nicht so entschieden scheint uns die Frage wegen der festen Substanz, über welche die Dämpfe zu leiten sind; auf diesen Punkt werden wir daher noch zurückkommen, wenn unsere Versuche abgeschlossen sind.