

12. Hugo Schiff: Ueber Digallussäure.

(Eingegangen am 10. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Band XI, S. 2033 dieser Berichte habe ich erwähnt, dass P. Freda bei dem Versuch, die aus Gallussäure mittelst Arsensäure dargestellte Digallussäure durch Schwefelwasserstoff vollständig von Arsen zu befreien, nur wieder Gallussäure erhalten haben wollte. In einem mittelst Salzsäure ausgefällten Produkt wurde indessen

45.7—45.8 pCt. C auf 8.1—8.6 pCt. As

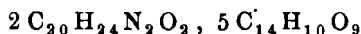
gefunden. Zieht man den Arsengehalt als Arsensäure ab, so bleibt eine organische Substanz mit 52.2 bis 52.7 pCt. C, welcher Kohlenstoffgehalt der Digallussäure entspricht. Freda hatte also letztere unzweifelhaft in Händen, aber er ist dennoch zu der Annahme geneigt, die Digallussäure sei nichts anderes, als durch einen Arsengehalt in ihren Eigenschaften veränderte Gallussäure.

In der letzten Zeit habe ich eine grössere Anzahl von Umwandlungen von Gallussäure mittelst Arsensäure ausgeführt und bin in allen Fällen zu dem Resultat gelangt, dass die Arsensäure in Schwefelarsen umgewandelt werden kann, ohne dass das Filtrat die Eigenschaften der Digallussäure verliert. Gallussäure löst sich in Lösungen von Digallussäure zu sehr resistenten, übersättigten Lösungen auf, welche nach einigen Tagen anfangen Krystalle abzuscheiden. Dieser Umstand hatte mich früher veranlasst, die durch Arsensäure zu bewirkende Umwandlung der Gallussäure für viel vollständiger zu halten, als sie es in der That ist. Die während der Verarbeitung des Rohprodukts sich ausscheidende, und die in die Waschwasser übergegangene Gallussäure hielt ich damals für während der Operationen der Reinigung selbst zurückgebildete. Wenn nun, wie es bei Freda's Versuchen geschehen ist, die Verarbeitung bis zu Ende geführt wird, ohne dass man die nicht umgewandelte Gallussäure auskrystallisiren lässt, so erhält man eine reichliche Krystallisation dieser letzteren, welche einen Theil der Digallussäure einschliesst. Bei weiterer Reinigung ist man dann leicht der Gefahr ausgesetzt, einen Theil der gebildeten Digallussäure zu vernachlässigen.

Mir ist es übrigens in keinem Falle gelungen, das Rohprodukt durch Schwefelwasserstoff allein vollständig von Arsen zu befreien, denn einerseits löst sich bekanntlich das Schwefelarsen in mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Wasser, und andererseits löst es sich auch in ziemlicher Menge in wässriger Digallussäure. Uebrigens habe ich aus einer von Freda selbst bereiteten Substanz, welche nach seiner eigenen Angabe nur Spuren von Arsen enthält (und diese meist als Sulfür), nicht unbedeutende Mengen von Digallussäure darstellen können. Diese Thatsache spricht bereits gegen die Annahme, dass die Di-

gallussäure als Verbindung von Gallussäure mit 15 pCt. Arsensäure zu betrachten sei. Ferner spricht dagegen die Thatsache, dass geringe Mengen von Arsensäure allmählig grössere Mengen von Gallussäure umwandeln können, wie ich dies letzthin noch durch neuere Versuche darthun konnte, welche mit weingeistigen Lösungen von Arsensäure von bekanntem Gehalt angestellt wurden. Mittelst 1 g Arsensäure wurden z. B. nach etwa dreissigstündigem Kochen allmählig 30 g Gallussäure umgewandelt. Ein Theil derselben verwandelt sich hierbei in andere Nebenprodukte, und wenn man diese letzteren vermindern und die Reaction in viel weniger Zeit zu Ende führen will, dann ist es vortheilhaft, nach meiner früheren Angabe etwa 10 pCt. Arsensäure anzuwenden. Auch heute fasse ich die Umwandlung der Gallussäure durch Arsensäure als einen der Aetherification vergleichbaren Vorgang auf, und es mag sich hierbei ein arsenhaltiges Zwischenglied bilden. Nun ist dessen Existenz bis heute noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden, aber jedenfalls sind die Eigenschaften der Digallussäure von der gleichzeitigen Gegenwart einer solchen Verbindung gänzlich unabhängig.

Zu einer Zeit als weder die Zusammensetzung des Chinins noch diejenige der Gerbsäure mit Sicherheit festgestellt waren, nämlich 1834, hat Ossian Henry (J. de pharm. XXI, 219) einige mehr empirische Angaben über Zusammensetzung des gerbsauren Chinins gegeben, welche, wie man aus folgender Zusammenstellung ersieht, in den heutigen Formeln beider Körper und zwar in dem Molekularverhältniss



einen fast genauen Ausdruck finden.

	Gefunden	Berechnet
1 Th. Chinin ergibt Tannat	3.47 pCt.	3.48 pCt.
darin Kohlenstoff	58.4 -	58.46 -
- Stickstoff	2.2 -	2.48 - .

Die mittelst Arsensäure dargestellte Digallussäure verhält sich auch gegen Alkaloide vollkommen wie die natürliche Gerbsäure und die betreffenden Verbindungen besitzen genau dieselben Eigenschaften. Wenn nun in diesem Falle das Kunstprodukt in Begleitung von 15 pCt. Arsensäure in Wirksamkeit träte, so müsste nach obiger Formel aus so dargestelltem Chinintannat nicht weniger als $\frac{1}{4}$ seines Gewichts (aus 1 g, 242 mg) an krystallisirtem $As(NH_4)MgO_4 + 6H_2O$ erhalten werden. Durch mehrmaliges Ausfällen mittelst conc. Kochsalzlösung oberflächlich gereinigte Digallussäure wurde als Chinintannat ausgefällt und dieses zuerst durch Decantation und dann auf dem Filter tagelang bis zum Verschwinden der Arsenreaction gewaschen. Ein Theil der Verbindung wurde durch Kochen mit rauchender Salpetersäure zerstört, und die mit Ammoniak und Magnesium-

sulfat versetzte Lösung ergab erst nach einigen Stunden einen geringen Niederschlag, welcher zudem noch nicht einmal ganz aus Ammoniummagnesiumarseniat bestand. Durch Lösen des Chinintannats in Weingeist und Ausfällen mittelst Wasser konnte übrigens die Arsenmenge noch weiter vermindert werden, und auch durch Behandeln der Lösung mit Schwefelwasserstoff erlitt das Chinintannat keine Veränderung. — Fällte man aber, als Gegenversuch, das Chinintannat aus einer mit Arsensäure versetzten Lösung von Tannin, so konnte man auch hier nach 14tägigem Waschen noch Arsen in der Verbindung auffinden. Aber man wird wohl nicht geneigt sein, anzunehmen, dass die geringe Menge anhängender Arsensäure als für die charakteristischen Reactionen der Gerbsäure wesentlich zu betrachten sei.

Es wird sich wohl auch Niemand wundern, dass die gelatinösen Gerbsäurefällungen Arsensäure mit sich niederreißen und sie hartnäckig zurückhalten. Die Arsensäure verhält sich in dieser Beziehung wie die Phosphorsäure. Wenn man aber die durch conc. Kochsalzlösung gefällte Digallussäure mehrmals von Neuem löst und ausfällt, so kann der Arsengehalt allmählig bedeutend vermindert werden; der letzte Rest kann dann in Schwefelarsen umgewandelt werden, ohne dass hierdurch die charakteristischen Eigenschaften der Digallussäure irgendwie beeinträchtigt würden. Ein ähnliches Resultat kann auch mit Essigäther nach J. Löwe erreicht werden. Hätte Freda diesen Versuch mit seiner durch Salzsäure ausgefällten Substanz vorgenommen, so hätte er sich überzeugen können, dass die Eigenschaften der Digallussäure von der gleichzeitigen Gegenwart von freier oder gebundener Arsensäure völlig unabhängig sind, und dass jene Eigenschaften der Digallussäure als solcher, und nicht etwa einem Arsenderivat der Gallussäure, zukommen.

In welcher Weise ist nun in Freda's Versuchen die in seinen Präparaten wirklich vorhanden gewesene Digallussäure wieder zerstört worden? In einigen Versuchsreihen hat Freda sehr überschüssige Mengen von Arsensäure angewandt. Nun wirkt Arsensäure auch bei Kochhitze nicht zersetzend auf Digallussäure. Wird aber die Umwandlung in wässriger Lösung vorgenommen, so wird bei Anwendung überschüssiger Arsensäure dennoch verhältnissmässig viel weniger Gallussäure umgewandelt. Ferner habe ich beobachtet, dass bei Abscheidung von grösseren Mengen von Arsensäure auch mehr Gallussäure zurückgebildet wird. Fügt man einer Lösung von Digallussäure, welche bereits von Arsensäure befreit ist, aufs Neue Arsensäure zu und fällt sie durch Schwefelwasserstoff aus, so enthält der Niederschlag von Schwefelarsen und Schwefel beständig auch Gallussäure beigemischt, auch wenn man diese Operation drei oder vier Male wiederholt. In ähnlicher Weise verhält sich natürliche Gerbsäure, aber es schien mir, als ob sie hierbei viel resistenter sei als die künst-

liche. — Wird nun dem Niederschlag von Schwefelarsen und Schwefel durch warmes Wasser die krystallisirte Substanz entzogen, so krystallisiren aus der braungelben Lösung fast immer zwei, der Form nach verschiedene Verbindungen; grössere, gefärbte, anscheinend triklone Krystalle von sehr ausgesprochener Spaltbarkeit und farblose, sehr kleine, rosettenförmig gruppirte Schuppen. Die abnorme Form der grösseren, gefärbten Krystalle wurde bei Zersetzung natürlicher Gerbsäure auch schon von J. Loewe beobachtet. Nach Form und Spaltbarkeit scheinen sie dieselben zu sein, welche Brooke vor vielen Jahren gemessen und beschrieben hat, und welche Rammelsberg (krystallogr. Chemie p. 346) gerade wegen ihrer abnormen Form, für Pyrogallol zu halten geneigt ist. Die Krystalle zeigen indessen in jeder Beziehung das chemische Verhalten der Gallussäure. Auch die in geringerer Menge sich abscheidenden, farblosen Schuppen sind jedenfalls eine Polyoxybenzoësäure, aber ich habe noch nicht die Ueberzeugung, dass sie mit Gallussäure identisch sind.

Die Natur der grösseren, gefärbten Krystalle war mir im Anfang auch nicht ganz klar. Ich fand nämlich den Schmelzpunkt $235-240^{\circ}$, während nach Angabe der Lehrbücher Gallussäure bei 210° (oder auch niedriger) schmilzt. Auch Freda hat für sein für Gallussäure gehaltenes Rückbildungsprodukt, nach Reinigung und Fraktionirung, den Schmelzpunkt in allen Fractionen constant und identisch bei 210° gefunden. — Während ich mit diesen Untersuchungen beschäftigt war kam mir eine Notiz von C. Etti (diese Berichte XI, 1879) zu Gesicht, wonach Gallussäure einen viel höheren Schmelzpunkt besitzt; er fand nämlich in einem Falle 222° und in mehreren anderen $232-240^{\circ}$. Darauf hin habe ich unter Beihülfe von S. Pagliani verschiedene Präparate von reiner Gallussäure, drei Präparate von bei Reinigung der Digallussäure wiedergewonnener Säure und zwei Präparate von aus dem Schwefelarsenniederschlag ausgezogener Säure auf ihren Schmelzpunkt untersucht, und auch wir fanden ziemlich verschiedene Werthe, welche sich zwischen 230° und 240° bewegten und meist mehr gegen 240° hinneigten; aber in zwei Bestimmungen hat sich uns auch 226° und 227° als Minimum ergeben. Ich übergehe eine Reihe von Beobachtungen, welche bei diesen Bestimmungen gemacht wurden, da Etti sich die weitere Klarstellung dieses Gegenstandes vorbehalten hat. Soviel scheint aber sicher zu sein, dass der Schmelzpunkt der Gallussäure $25-30^{\circ}$ höher liegt, als man gewöhnlich angegeben findet.

Der in den Lehrbüchern angeführte Schmelzpunkt, 210° , scheint ursprünglich auf der Angabe von Pelouze (1833) zu beruhen, dass in einer Retorte im Oelbade erhitze Gallussäure unter theilweiser Schmelzung anfangs in Pyrogallol überzugehen, einige Momente nachdem das Thermometer $210-215^{\circ}$ zeige. Kurz darauf hat Pelouze, in einem Briefe an Liebig, diese Angabe auf 220° corri-

girt. Robignet (1837) macht dann auf die Unsicherheit der Pelouzeschen Temperaturangaben aufmerksam. Robignet erhitzt ebenfalls den Inhalt einer Retorte, welche er in einiger Entfernung mit Kohlen umgiebt, und erhält so 225—230° für den Anfang der Schmelzung und Zersetzung, aber er bemerkt, dass die Zersetzung (und also auch die Schmelzung) zwischen 240 und 250° vollständig sei. Versetzt man sich nun in die Bedingungen, unter welchen vorstehende Angaben gewonnen wurden, so kommt man leicht zur Ueberzeugung, dass die in die Lehrbücher übergegangene und seit 46 Jahren nachgetragene Angabe von Pelouze 25—30° zu niedrig ist, und der wirkliche Schmelzpunkt der entwässerten Gallussäure wohl gegen 240° liegt.

Was ist nun unter diesen Umständen jene Substanz, welche Freda bei Zersetzung der Digallussäure wiedergewonnen, und welche bei fraktionirter Krystallisation aus Aether in allen Fractionen constant bei 210° schmilzt, dabei in Wasser sehr, in Aether ziemlich, in Schwefelsäure nicht löslich ist, und deren Analyse zur Zusammensetzung der Gallussäure führt? — War die Substanz eine einheitliche, so kann ein Körper von diesem Schmelzpunkt und den angegebenen Löslichkeiten gewiss keine Gallussäure sein, denn letztere löst sich in etwa 100 Th. Wasser, in etwa 45 Th. Aether und ist in kalter Schwefelsäure sehr löslich. Sie enthält ferner ein Mol. Krystallwasser, während Freda weder bei den Eigenschaften noch bei den Bestimmungen des Schmelzpunkts, noch bei den Analysen der krystallisirten Substanz etwas hierüber angiebt. — War aber die Substanz ein Gemenge, so bleibt es unerklärlich, wie ein solches in allen Fractionen den constanten Schmelzpunkt 210° und zufällig die Zusammensetzung der entwässerten Gallussäure zeigen konnte. Ein solche Möglichkeit wäre z. B. für ein Gemenge von Digallussäure mit krystallisirter Gallussäure vorhanden. — Thatsache ist es, dass die Angaben über Löslichkeit, welche der Verfasser jetzt auf Gallussäure bezieht, mit einem Gemenge bestimmt wurden, welches Freda s. Z. für eine neue, arsenhaltige Verbindung hielt, und über dessen Gemengtheile ich in diesen Berichten XI, 347 Näheres bereits angegeben habe.

Wenn nun Freda die Digallussäure in einer ihm unbekannt gebliebenen Weise zersetzt und einen Körper erhält, welcher in der angegebenen Weise charakterisirt ist, kann es dann als bewiesen oder auch nur als wahrscheinlich betrachtet werden, dass jener Körper vollständig identisch mit der von ihm angewandten Gallussäure sei? In welcher Weise ist aber dann die Digallussäure zersetzt worden, damit neben Gallussäure jene bei oder gegen 210° schmelzende Substanz entstehe?

Diese Fragen habe ich natürlich in den Kreis meiner Untersuchungen ziehen müssen. Da aber Freda noch mit Arbeiten über Digallussäure beschäftigt ist und sich nicht entschlagen wird, die von

mir hervorgehobenen Widersprüche aufzuklären, so möchte ich demselben nicht vorgreifen, und so verzichte ich denn vorerst darauf, die Resultate von Versuchen mitzuthellen, welche mit der Beantwortung obiger Fragen in engerer Beziehung stehen. Mit gegenwärtiger Mittheilung hatte ich übrigens nur den Zweck, darauf zu bestehen, dass die charakteristischen Eigenschaften der Digallussäure nicht an das gleichzeitige Vorhandensein von Arsensäure oder einer Arsenverbindung gebunden sind, auch für den Fall, dass etwa bei der Umwandlung der Gallussäure eine Arsenverbindung als Zwischenglied auftreten sollte. Die Arsensäure kann in Schwefelarsen übergeführt werden, ohne dass deshalb die Eigenschaften der Digallussäure verschwinden. Bei Abscheidung grösserer Mengen von Arsensäure wird allerdings auch ein Theil der Digallussäure zersetzt, aber beide Zersetzungen sind von einander ebenso unabhängig, wie das Bestehen der Digallussäure von der Coexistenz von Arsensäure oder einer Verbindung derselben unabhängig ist. Aus der von Freda selbst dargestellten, gemengten und von ihm für eine neue Verbindung betrachteten Rohsubstanz kann reichlich Digallussäure dargestellt werden. Der von ihm mit Salzsäure erhaltene, arsenhaltige, amorphe Niederschlag enthält ebenfalls Digallussäure, wahrscheinlich gemengt mit anderen Substanzen, wie dies die Eigenschaften und Freda's eigene Analysen beweisen. Jedenfalls ist in keiner Weise nachgewiesen, dass hier eine Arsenverbindung der Gallussäure oder der Digallussäure vorliegt. Eine mehr ins Einzelne gehende Mittheilung über die im Vorstehenden behandelten Argumente werde ich in der *Gazetta chimica* folgen lassen, und ich behalte mir vor, in einer späteren Mittheilung einige eigenthümliche Zersetzungserscheinungen der Digallussäure zu besprechen, wenn etwa die oben erwähnten in Freda's Arbeit enthaltenen Widersprüche in der Zwischenzeit nicht von ihm selbst in genügender Weise aufgeklärt werden.

Turin, Universitätslaboratorium.

13. R. Nietzki: Ueber einige Derivate der Hydrochinone.

(Eingegangen am 27. Decbr. 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem¹⁾ machte ich der Gesellschaft Mittheilung über einige vom Diäthylhydrochinon sich ableitenden Nitroderivate.

Ich gedenke auf die dort kurz beschriebenen Körper noch in einer ausführlicheren Abhandlung zurückzukommen und will hier vorerst einige andere Verbindungen erwähnen, die mir im Laufe dieser Arbeit in die Hände kamen. Ich hatte bisher ein Dinitro-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1448.