

Der Schmelzpunkt wie die Analyse weisen auf Malonsäure hin, für die sich 3.85 pCt. Wasserstoff und 34.61 pCt. Kohlenstoff berechnen.

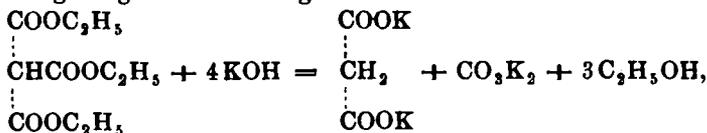
Um mir über die Natur der vorliegenden Säure Gewissheit zu verschaffen, bereitete ich durch Fällung einer neutralen wässrigen Ammonsalzlösung dieser Säure mit Silbernitrat das Silbersalz und analysirte dasselbe.

- 1) 0.2515 g gaben 0.020 g Wasser und 0.102 g Kohlensäure,
2) 0.1745 g - 0.118 g Silber.

Auch diese Analyse stimmt für malonsaures Silber:

	Gefunden		Berechnet
C ₃	11.06	—	11.33
H ₂	0.88	—	0.63
Ag ₂	—	67.62	67.92
O ₄	—	—	20.12.

Der Formyltricarbonsäureester erleidet also durch Verseifung mit Kalilauge folgende Zersetzung:



und die Darstellung der freien Formyltricarbonsäure, deren Existenz ich von vornherein bezweifelte, aber nach der Analyse einer jetzt als unrein erkannten Substanz in meiner ersten Mittheilung doch annehmen zu müssen glaubte, scheint nicht möglich zu sein.

305. L. Barth u. G. Goldschmiedt: Studien über die Ellagsäure.
[Der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien vorgelegt am 20. März 1879.]
(Eingegangen am 20. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als wir vor ungefähr einem Jahre festgestellt hatten ¹⁾, dass der bei der Destillation von Ellagsäure über Zinkstaub entstehende Kohlenwasserstoff Fluoren oder Diphenylenmethan sei, haben wir die Ansicht ausgesprochen, dass es möglich sein werde, mit Zuhilfenahme dieser Reaction die Constitution der Ellagsäure zu ermitteln.

Wir haben uns seither eingehend mit dieser Frage beschäftigt und sind in der That zu Resultaten gelangt, welche nicht nur die Structur der Ellagsäure mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit erkennen lassen, sondern auch über die Beziehungen dieser Substanz zur Gallus-, Gerb- und Rufgallussäure ein ziemlich klares Bild geben.

¹⁾ Akad. Ber. LXXVII, II. Abth. Februarheft 1878.

Im Nachstehenden beschreiben wir zunächst unsere Versuche, und wollen zum Schlusse die sich an dieselben knüpfenden theoretischen Fragen erörtern.

Das Material zu unserer Untersuchung haben wir nach dem in oben citirter Abhandlung beschriebenen Verfahren aus Dividivischoten dargestellt und dasselbe durch häufiges Auskochen mit siedendem Alkohol und Wasser gereinigt; es hatte dann doch noch immer eine etwas dunklere Farbe als die durch Abscheidung aus einem Salze erhaltene reine Ellagsäure, war aber doch rein, wie nachstehende Analyse beweist, und konnte ohne Weiteres für die Mehrzahl unserer Versuche verwendet werden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_{10}$
C	49.53	49.70
H	3.34	2.96.

Diese Zahlen stimmen für die der wasserhaltigen Ellagsäure zukommende Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$ oder $C_{14}H_8O_9 + H_2O$, wie dieselbe in verschiedener Weise von verschiedenen Forschern aufgefasst wird.

Merklein und Wöhler¹⁾ fanden nämlich, dass die Benzoarsäure, welche bekanntlich identisch mit Ellagsäure ist, bei 120° getrocknet, zwei Moleküle Wasser abgibt, die schon bei 100° zu entweichen beginnen, dass aber die so getrocknete Säure allmählig das Wasser aus der Luft wieder aufnehme, was nicht stattfindet, wenn die Entwässerung bei 200° vorgenommen werde; demgemäss mussten diese Forscher annehmen, dass die beiden Wassermoleküle gegenüber der wasserfreien Säure dieselbe Rolle spielen und gaben der wasserhaltigen auch die Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$.

Auch Remhold²⁾ beobachtete beim Trocknen lufttrockener Ellagsäure bei 128° einen Gewichtsverlust, der zwei Molekülen Wasser entspricht.

Im Widerspruche hiemit sagt H. Schiff³⁾: „Die lufttrockene Ellagsäure, $C_{14}H_8O_9 + H_2O$, verliert das Wassermolekül bei 100°, nimmt dasselbe aber in feuchter Luft wieder auf. Die bei 100° getrocknete Verbindung fängt bei etwa 180° an aufs Neue Wasser zu verlieren, aber erst bei 200—210° verwandelt sie sich in die Verbindung $C_{14}H_6O_8$, welche man bisher als trockene Ellagsäure betrachtet hat.“

Schiff hält daher das bei 100° austretende Wasser für Krystallwasser, das bei 180—200° abgegebene für in Folge Anhydridbildung ausgeschiedenes.

1) Ann. Chem. Pharm. 55, 133.

2) Ann. Chem. Pharm. 193, 285.

3) Ann. Chem. Pharm. 170, 43.

Die Differenzen in den Beobachtungen der genannten Chemiker veranlassten uns, Trockenbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen auszuführen.

	Gefunden								Berechnet für 2H ₂ O H ₂ O	
H ₂ O	10.82	10.89	10.85	10.65	10.68	10.79	8.97	9.07	10.65	5.32.

Unter 100° wird das Wasser nur äusserst langsam abgegeben; mehrere Proben lufttrockener Ellagsäure gaben, mehrere Tage lang auf 70° und auf 80° erhitzt, nicht einmal $\frac{1}{2}$ pCt. ihres Gewichtes an Wasser ab, und dasselbe Verhalten wurde auch beim Stehen der Säure über Schwefelsäure in vacuo beobachtet. Bei 110° getrocknete Säure nimmt unter einer Glocke neben Wasser stehend wieder Wasser auf; bis zum Gehalte von 9 pCt. findet dies rasch statt, während der letzte Rest nur langsam hinzutritt, wobl nur, weil die untersten Schichten der wasserfreien Substanz den Wasserdämpfen schwerer zugänglich sind. Bei 210° getrocknete Ellagsäure addirt unter gleichen Umständen auch Wasser, jedoch äusserst langsam. Die bei irgend einer über 100° gelegenen Temperatur auf Gewichtconstanz getrocknete Säure fängt beim weitem Erhitzen erst bei so hohen Temperaturen wieder an, an Gewicht abzunehmen, dass sich schon an der Farbenveränderung partielle Zersetzung erkennen lässt.

Zur Controle wurde auch die wasserfreie Säure analysirt.

	Gefunden			Berechnet für C ₁₄ H ₆ O ₈
C	55.38	55.62	55.95 1)	55.62
H	2.46	2.40	2.36	1.99.

Für die Beurtheilung der Structur der Ellagsäure war es von Wichtigkeit, eine klare Anschauung über die Zusammensetzung ihrer Salze zu haben; diese konnte aus dem vorliegenden analytischen Materiale nicht gewonnen werden. Es haben seiner Zeit Merklein und Wöhler ²⁾ eine Reihe von Salzen dargestellt (Kalium-, Natrium-, Barium-, Calcium-, Bleisalz), mit Ausnahme des Kalisalzes, welches vollständig analysirt war, wurden nur die Metalle bestimmt. Aus diesen Bestimmungen scheint hervorzugehen, dass Ellagsäure C₁₄H₆O₈ ist, so dass die Formel des Natronsalzes, welches von diesen Forschern durch Fällen einer Lösung von Ellagsäure in Natronhydrat durch Kohlensäure erhalten wurde, C₁₄H₄Na₂O₈ wäre; auf dieselbe Formel der Ellagsäure beziehen auch Ernst und Zwenger ³⁾ das nur ein Atom Natrium enthaltende, saure, schön krystallisirte Salz,

¹⁾ Die zu dieser Analyse verwendete Substanz wurde aus dem reinen Ammoniaksalze durch verdünnte Salzsäure abgeschieden und mit heissem Wasser gewaschen, hierauf bei 120° getrocknet.

²⁾ L. c.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 27.

welches bei der Behandlung von Gallussäureäthyläther mit kohlen-saurem Natrium entsteht.

Wenn also Schiff sagt: „Mit der Formel $C_{14}H_8O_9$ stehen indessen die bekannten drei Natriumsalze $C_{14}H_7NaO_9$, $C_{14}H_6Na_2O_9$, $C_{14}H_5Na_3O_9$ im besten Einklang,“ so thut er dies wohl mit Rücksicht auf die aus seinen Arbeiten abgeleiteten Speculationen, aber im Widerspruche mit der bekannten Zusammensetzung dieser Salze.

Wir haben es für nothwendig gehalten, uns durch den Versuch über diesen Punkt zu informiren, und haben zu diesem Behufe auch das Natronsalz gewählt, welches wir auf folgende Art bereiteten.

Ellagsäure wurde so lange mit einer mässig concentrirten Lösung von kohlen-saurem Natrium gekocht als noch Kohlensäureentwicklung stattfand; sie färbte sich hiebei viel heller und löste sich schliesslich beinahe ganz auf; die gelbbraune Flüssigkeit wurde filtrirt und erkalten gelassen; es schied sich ein hellgelb gefärbtes Salz aus, welches unter dem Mikroskope zu Büscheln vereinigte Nadeln darstellte; das Salz wurde wiederholt mit kaltem Wasser durch Decantation gewaschen und schliesslich auf ein Filter gebracht. An der Luft verändert es sich leicht, namentlich so lange es noch feucht ist, wobei es sich grün färbt. Es wurde bei 110° getrocknet und analysirt.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_4Na_2O_8$	
C	48.68	—	—	48.55
H	1.65	—	—	1.16
Na	—	12.70	12.73	13.29.

Diese Zahlen stimmen im Kohlenstoffgehalte sehr gut mit den berechneten überein, hingegen wurde etwas zu wenig Natrium, dem entsprechend zu viel Wasserstoff gefunden; wir hofften zu genaueren Werthen zu gelangen, wenn wir das Salz nach dem Vorgange von Merklein und Wöhler darstellten.

Es wurde daher Ellagsäure in kaustischer Natronlauge gelöst, in die Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet und, wie oben beschrieben, gewaschen und getrocknet. Das Salz glich dem zuerst beschriebenen vollkommen, nur war dessen Krystallisation unter dem Mikroskope noch deutlicher. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz enthält noch ein Molekül Krystallwasser, das bei 110° entweicht (gefunden 4.68, berechnet 4.95 pCt. H_2O). Bei der Analyse der bei 110° getrockneten Substanz wurden auch mit der Theorie besser übereinstimmende Zahlen erhalten.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_4Na_2O_8$	
C	48.55	—	—	48.55
H	1.57	—	—	1.16
Na	—	12.89	13.09	13.29.

Wir sind nicht in der Lage, mit Bestimmtheit die Ursache anzugeben, weshalb die Natriumbestimmungen stets etwas zu niedrige, die Wasserstoffbestimmungen zu hohe Zahlen ergaben; wahrscheinlich dürfte dieselbe in der Unbeständigkeit der Salze zu suchen sein; trotzdem geht aus unseren Analysen doch mit Sicherheit hervor, dass die Salze der Ellagsäure auf diese als $C_{14}H_6O_8$ zu beziehen sind und nicht als $C_{14}H_8O_9$, wie aus beistehender Zusammenstellung zu entnehmen ist.

	Gefunden im Mittel	$C_{14}H_4Na_2O_8$	$C_{14}H_6Na_2O_9$
C	48.61	48.55	46.15
H	1.61	1.16	1.64
Na	12.85	13.23	12.63.

Nachdem wir uns vergeblich bemüht haben, ein gute Zahlen lieferndes Bariumsalz darzustellen, standen wir von dem weiteren Studium von Salzen der Ellagsäure ab.

Eine weitere Thatsache, welche als Stütze der älteren Ansicht, die Formel der trockenen Ellagsäure sei $C_{14}H_6O_8$ angeführt werden könnte, ist die Zusammensetzung ihres Acetylderivates. Schon Schiff¹⁾ hat ein solches durch Erhitzen bei 100° getrockneter Ellagsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten; seine durch Zersetzen der Verbindung mit Magnesia und Bestimmung der in Lösung gegangenen Magnesia als Pyrophosphat ausgeführte Analyse ergab den Eintritt von 4(C₂H₃O). Nachdem es von fundamentaler Wichtigkeit war, festzustellen, wie viele Phenolhydroxyle in der Ellagsäure enthalten seien, glaubten wir die Acetylierung noch einmal vornehmen zu sollen, umso mehr, als seither Liebermann²⁾ eine Methode vorgeschlagen und bei einer Reihe von Substanzen mit Erfolg angewendet hat, welche eine schnellere und vollständigere Einführung des Acetyls bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ermöglicht. Es wurden hiernach gleiche Gewichtsmengen Ellagsäure und wasserfreien essigsauren Natrons zwei Tage lang mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler gekocht. Die Ellagsäure löst sich hiebei nur zum geringsten Theile auf. Die nach dem Erkalten erstarrende Masse wurde bis zur Erschöpfung mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet. Die so erhaltene Substanz stellt ein gelbes Pulver dar, welches, wie auch Schiff bei seiner Acetylverbindung beobachtete, die Eisenchloridreaction der Ellagsäure nicht giebt. Sie unterscheidet sich von letzterer auch in ihrem Verhalten beim Erhitzen auf dem Platinbleche; während diese hiebei ohne zu schmelzen verkohlt, findet bei der Acetylverbindung Schmelzen statt. Der Schmelzpunkt kann im Haarröhrchen nicht bestimmt werden, da derselbe sehr hoch liegt.

¹⁾ L. c.

²⁾ Diese Berichte XI, 1618.

Eine Verbrennung konnte über die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen keinen Aufschluss geben, wohl aber darüber, ob der Eintritt derselben in $C_{14}H_6O_8$ oder in $C_{14}H_8O_9$ stattgefunden habe.

Gefunden

C 56.71

H 3.23.

Alle auf die Formel $C_{14}H_6O_8$ beziehbaren Acetylderivate haben circa 56 pCt. Kohlenstoff, die auf $C_{14}H_8O_9$ zurückführbaren circa 54.5 pCt.

Der oft wiederholte Versuch, das Acetyl quantitativ nach der von Schiff gebrauchten Methode, mit Magnesia zu bestimmen, führte zu höchst unbefriedigenden Resultaten. Wir haben in dieser Beziehung dieselbe Erfahrung gemacht, zu der bereits Klobukowski¹⁾ bei der Acetylrufigallussäure gelangte, dass man nämlich mittelst dieses Verfahrens übereinstimmende Werthe nicht erhält.

Wir zersetzten hierauf die Acetylverbindung mit Kalihydrat und destillirten die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit. Die übergegangene Essigsäure wurde mittelst Bariumcarbonat bestimmt. Auch dieses Verfahren gab keine brauchbaren Werthe, es wurde daher noch folgendes versucht, welches übrigens auch nicht das Maass wünschenswerther Schärfe besitzt.

Eine gewogene Menge der Verbindung wurde nämlich mit einer wässrigen Lösung von Bariumhydroxyd etwa eine halbe Stunde gekocht (da die trockene Acetylverbindung von dem Barytwasser nur sehr schwer benetzt wird, hat es sich als zweckmässig erwiesen, dieselbe vorerst mit ein paar Tropfen Alkohol zu befeuchten); das überschüssige Barium wird hierauf durch Kohlensäure gefällt und das kohlen saure Barium nach dem Aufkochen sammt der Ellagsäure abfiltrirt, der Niederschlag gut mit heissem Wasser gewaschen und im Filtrat das gelöste Barium durch Schwefelsäure ausgefällt.

	Gefunden			Berechnet für	
				4(C ₂ H ₃ O)	5(C ₂ H ₃ O)
Acetyl	40.6	41.6	37.8	36.5	41.9.

Es geht aus diesen Daten allerdings nicht mit Sicherheit hervor, dass das Acetylprodukt 5(C₂H₃O) enthalte, doch scheint uns dies immerhin wahrscheinlicher, als dass deren nur vier vorhanden seien.

Verhalten bei der Destillation über Kalk oder Natronkalk.

Trockene Ellagsäure wurde mit dem 5—6fachen ihres Gewichtes an Kalk innig gemischt, in ein beiderseits offenes Brennungsrohr gefüllt, eine Schicht Kalk vorgelegt und im Wasserstoffstrome erhitzt.

Die Masse verkohlt hierbei zum grössten Theile, es entweichen verhältnissmässig geringe Mengen aromatisch riechender Dämpfe, in

¹⁾ Diese Berichte IX, 1256.

der Vorlage findet sich neben Wasser ein geringer Beschlag von einer krystallinischen, gelben Substanz und auch einzelne grössere Krystallnadeln, die sich bei weiterer Prüfung als Ellagsäure erwiesen. Ganz denselben Erfolg hatte der Versuch, als an Stelle von Kalk Natronkalk angewendet wurde. Es ist also offenbar die Anwesenheit dieser beiden Reagentien nicht von Einfluss auf den Gang der Zersetzung, da ja die Ellagsäure, für sich erhitzt, ganz dieselben Erscheinungen zeigt.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure.

Kocht man wasserhaltige Ellagsäure längere Zeit mit concentrirter Jodwasserstoffsäure am aufsteigenden Kühler, so verwandelt sich dieselbe in eine gelbe, glitzernde, krystallinische Substanz; dieselbe wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser bis zur vollkommenen Entfernung des Jods gewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet. Je nach der Dauer der Einwirkung waren die Krystalle, welche unter dem Mikroskope als vollkommen gleichartig ausgebildete Prismen erschienen, heller oder dunkler gelb gefärbt.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden		Ber. f. $C_{14}H_6O_8$
C	55.35	55.51	55.62
H	2.33	2.32	1.99.

Die Jodwasserstoffsäure entzieht also der wasserhaltigen Ellagsäure nur ihr Krystallwasser, und die wasserfreie wird auf die Weise in besonders schöner Form erhalten; auch das übrige Verhalten der Substanz stimmt mit dem der Ellagsäure überein.

Es war zu erwarten, dass ein anderes Resultat erhalten werden würde, wenn die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Ellagsäure bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Phosphor stattfände. Wir erhitzen daher diese drei Substanzen in den geeigneten Mengenverhältnissen im geschlossenen Rohre durch mehrere Stunden bei 200° . Die hierbei erhaltene Substanz unterschied sich durch nichts von der bei den früheren Versuchen gewonnenen, nur war ihre Farbe noch heller.

Die Analyse führte ebenfalls auf die Zusammensetzung der Ellagsäure.

Einwirkung von Salzsäure.

Das Erhitzen wasserhaltiger Ellagsäure mit concentrirter Salzsäure selbst auf 280° hatte keinen anderen Erfolg, als den bei ähnlicher Behandlung mit Jodwasserstoffsäure beobachteten. Es wurde immer krystallisirte Ellagsäure erhalten.

Die Farbe des Produktes war um so dunkler, je höher die Temperatur bei der Einwirkung war. Die bei 280° erhaltene Säure

war ganz schwarz. Deren krystallinische Beschaffenheit liess sich jedoch an der trockenen Substanz gerade so mit freiem Auge erkennen, wie bei den ganz hell gefärbten Präparaten.

Einwirkung von Aetzkali.

Erhitzt man Ellagsäure mit einem Ueberschusse von Aetzkali, so beobachtet man nach kurzer Einwirkung ein intensives Rothwerden der Masse, die allmählig in dunkles Braungelb übergeht; man zieht von Zeit zu Zeit Proben, die mit Schwefelsäure angesäuert werden und sobald hierbei die Ausscheidung von Unlöslichem sehr gering wird, unterbricht man die Schmelze. Die Dauer der Operation beträgt kaum 10—12 Minuten.

Wenn man die erkaltete Schmelze in verdünnte Schwefelsäure bringt, so tritt dort, wo noch alkalische Reaction vorwaltet, eine prachtvoll blauviolette Färbung auf, die sich sehr bald in ein intensives Blutroth verwandelt, das schliesslich in Braungelb übergeht.

Wo noch Partien der Schmelze an der Wand des Gefässes ankleben, sieht man beim Abfliessen der sauren Lösung, wenn diese wieder alkalisch wird, diese Farbenübergänge in prachtvoller Aufeinanderfolge auftreten. Diese Erscheinung ist das Kriterium für eine gelungene Schmelze.

Die saure Flüssigkeit schüttelt man wiederholt (15—20 mal) mit er aus. Der Aether hinterlässt nach dem Abdestilliren eine ne, bald Krystalle absetzende Masse; dieser Krystallbrei wurde wenig kaltem Wasser angerührt und die durch Filtration erhaltenen, relativ schwerlöslichen Krystalle aus möglichst wenig Wasser umkrystallisirt. Man erhält so farblose, aber leicht einen Stich ins raue annehmende Nadeln, welche wasserfrei sind und bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen, folgende Zahlen lieferten:

	Gefunden		
C	57.81	57.55	57.94
H	3.99	3.96	3.68.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{12}H_{10}O_6$, welche verlangt

	$C_{12}H_{10}O_6$	Gef. im Mittel
C	57.60	57.77
H	4.00	3.88.

Diese Formel ist die eines Hexaoxydiphenyls. In der That zeigt dieser Körper sehr grosse Aehnlichkeit mit dem von Liebermann¹⁾ durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, Salzsäure oder Kalihydrat

Hydrocörolignon erhaltenen Körper; identisch ist er jedoch damit nicht, jedenfalls aber wirklich als ein Hexaoxydiphenyl anzusehen, da er, mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome erhitzt, eine sehr reichliche Ausbeute an Diphenyl giebt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 221.

Unsere Substanz zeigt folgendes Verhalten. Beim Erhitzen im Haarröhrchen wird sie schwarz (circa 250°) bevor sie schmilzt, deshalb ist der Schmelzpunkt nicht genau zu bestimmen. Ein sehr geringer Theil sublimirt unzersetzt.

In kaltem Wasser ist unser Hexaoxydiphenyl schwer löslich, in heissem ziemlich leicht. Schwer in kaltem, leichter in kochendem Alkohol, hingegen schwer selbst in siedendem Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; daher erklärt sich auch die Schwierigkeit, es aus sauren Lösungen durch Aether vollständig zu extrahiren.

Die charakteristischste Reaction zeigt es gegen Kalihydrat.

Bringt man nämlich in eine selbst sehr verdünnte Lösung die geringste Spur Aetzkali, so färbt sich die ganze Flüssigkeit intensiv blauviolett, die Farbe geht dann von oben herab, offenbar in Folge Sauerstoffeinwirkung, in Blutroth und schliesslich in Gelbbraun über; beim Verdünnen mit Wasser wird sie röthlichgelb.

Eisenchlorid bringt eine intensiv gelbbraune, in verdünnter Lösung sehr schnell verblassende Färbung hervor, die auf Zusatz von sehr wenig Sodalösung blau, bei grösserem Zusatz rothviolett (wie Chamäleonlösung) wird. Diese Färbung ist von ganz unglaublicher Intensität, selbst wenn die minimalsten Mengen Hexaoxydiphenyl angewendet wurden. Beim Stehen wird sie kirschroth, dann braun. Ist der Zusatz von Eisenchlorid etwas bedeutender, so findet auf nachherigen Zusatz von Soda die beschriebene Färbung nicht statt, sondern es entsteht eine braune Fällung, wie sich überhaupt die Concentrationsverhältnisse vom grössten Einflusse auf die entstehenden Farbennüancen erweisen.

Mit Eisenoxydulsalzen entsteht eine blaue Färbung, ganz ähnlich derjenigen, die auch Pyrogallussäure mit diesem Reagens zeigt; beim Stehen setzen sich dann dunkelblaue, fast schwarze Flocken ab. Sodalösung fällt aus der klaren Flüssigkeit tief dunkelblaue Flocken.

Eine Lösung von essigsauerm Blei erzeugt in einer Lösung von Hexaoxydiphenyl eine weisse, sehr schnell blau, dann blaugrau werdende und rasch nachdunkelnde Fällung.

Barytwasser giebt einen weissen, schnell violett, dann braun werdenden Niederschlag.

Essigsaueres Kupfer fällt rothbraune Flocken.

Salpetersaures Silber erzeugt einen braungrünen Niederschlag.

Sodalösung bringt in einer sehr verdünnten Lösung eine blauviolette Färbung hervor, welche beim Stehen unter Aufsteigen von Kohlensäurebläschen intensiver wird und sich in blutroth verwandelt; war der Zusatz ein sehr geringer, so entsteht auf nochmalige Zugabe von Soda wieder die violette Tinte. Dies kann noch öfter fortgesetzt werden, bis schliesslich die violette Farbe nicht mehr regenerirt

wird; dann findet auch keine Kohlensäureentwicklung mehr statt und die blutrothe Flüssigkeit wird bei längerem Stehen je nach ihrer Concentration gelb bis braun.

Durch Kochen von Hexaoxydiphenyl mit Essigsäureanhydrid wurde in derselben Weise, wie Liebermann angiebt, ein Acetylprodukt hergestellt.

Dasselbe hinterbleibt nach dem Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids und Erkalten des Rückstandes in Gestalt weisser, grosser, harter Prismen. Diese wurden mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 170^o (Liebermann fand für sein Produkt 145^o). Beim Kochen mit Wasser wird sie nicht zersetzt. Gegen wässrige Alkalien ist sie selbst in der Wärme ziemlich beständig, indem nur successive die Kalireaction des Hexaoxydiphenyls erscheint; alkoholische Kalilauge zersetzt die Acetylverbindung in der Wärme sofort. Von einer Analyse glaubten wir absehen zu dürfen, nachdem die procentische Zusammensetzung des Hexaoxydiphenyls von der seines Hexaacetylproductes nur um wenige Zehntel abweicht.

Bei dem Versuche, ein Bromprodukt darzustellen, erhält man stets braune, schmierige, in Wasser leicht lösliche, zur Analyse ungeeignete Massen.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure erhält man Oxalsäure neben etwas brauner, schmieriger Materie.

Chromsaures Kali und mit dem zehnfachen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure verbrennen das Hexaoxydiphenyl beim Erwärmen zu Kohlensäure und Wasser; Aether zieht aus dem Rückstande nur Spuren unveränderter Substanz aus.

Die Waschwässer des Rohproductes enthalten neben Hexaoxydiphenyl noch einen schmierigen, braunen, in Wasser löslichen Körper, der wohl nur in Folge von Sauerstoffwirkung auf Hexaoxydiphenyl während der mit demselben ausgeführten Operationen entsteht. Diese Substanz giebt mit essigsaurem Blei eine weisse, nicht nachdunkelnde Fällung.

Um uns von der Richtigkeit dieser Vermuthung zu überzeugen, haben wir durch eine wässrige, mit etwas Aetzkali alkoholisch gemachte Lösung von Hexaoxydiphenyl so lange Luft durchgeleitet, bis sich die Farbe der Flüssigkeit nicht mehr änderte. Als diese angesäuert mit Aether extrahirt und dieser abdestillirt wurde, hinterblieb als Rückstand eine der oben erwähnten durchaus ähnliche Masse, deren wässrige Lösung mit essigsaurem Blei ebenfalls einen weissbleibenden Niederschlag giebt, der mit Schwefelwasserstoff zerlegt und mit Aether extrahirt wieder einen braunen, amorphen, nicht einladenden Rückstand hinterliess.

Die beim Ansäuern der Schmelze sich ausscheidende, dunkle Masse erwies sich bei der genauen Untersuchung als aus wenig unzersetzter Ellagsäure, hauptsächlich aber als aus unreinem Hexaoxydiphenyl bestehend. Diesem haftet schwefelsaures Kalium mit solcher Hartnäckigkeit an, dass der Gedanke an eine Doppelverbindung nicht ferne lag. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser betrug der Aschengehalt der vollkommen homogen aussehenden, schönen Nadeln noch 20.3 pCt. Durch Alkohol ist eine Trennung möglich.

Bei einigen Schmelzen erhielten wir ein Produkt, welches sich von dem beschriebenen vornehmlich durch die Kalireaction unterschied. Die durch Kalizusatz violett dann roth gewordene Flüssigkeit nahm nämlich beim Verdünnen mit lufthaltigem Wasser oder beim Schütteln eine höchst intensive, smaragdgrüne Farbe an, die ebenfalls unbeständig, bald einer gelben Platz macht.

Es ist uns nicht gelungen, den Körper, welcher diese Farbenerscheinung hervorruft und der jedenfalls in der Kalischmelze nur in untergeordneter Menge, bei längerem Schmelzen gar nicht entsteht, aus den Reactionsprodukten derselben zu isoliren. Wie wir unten zeigen werden, bildet er sich vorwiegend in der Natronschmelze.

Die Menge des Hexaoxydiphenyls kann bei gut geleiteter Operation und vollständiger Erschöpfung der wässrigen Flüssigkeiten mit Aether zwischen 40 und 50 pCt. der angewandten Ellagsäure betragen.

Da wir die Beobachtung gemacht hatten, dass beim Eintragen von Ellagsäure in sehr concentrirte, siedende Kalilauge, nachdem das Kochen etwa fünf Minuten gedauert hat, beim Ansäuern keine irgendwie beträchtliche Ausscheidung von Ellagsäure mehr erfolgte, und trotzdem noch kein oder nur sehr wenig Hexaoxydiphenyl gebildet war, so haben wir den Process absichtlich so geleitet, um das hierbei höchst wahrscheinlich auftretende Zwischenprodukt isoliren zu können.

In der That genügt ein Kochen von wenigen Minuten, um dieses Zwischenprodukt aus der Ellagsäure zu erhalten. Dasselbe bleibt in dem Destillationsrückstande der ätherischen Auszüge als hell braungelbe, krystallinische Masse zurück; diese ist in kochendem Wasser, wenn auch schwer, löslich und kann daraus sehr gut umkrystallisirt werden. Die Substanz erscheint unter dem Mikroskope in Form schöner, nadelförmiger Prismen. Sie ist wasserfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden ¹⁾	
	I.	II.
C	57.54	56.48
H	2.78	2.89.

¹⁾ I. war bei 120°, II. bei 100° getrocknet. Es wäre möglich, dass der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt bei der ersten Analyse auf eine theilweise Zersetzung hindeutet.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{13}H_8O_7$, welche verlangt

	$C_{13}H_8O_7$
C	56.74
H	2.89.

Es ist dies die empirische Formel eines Hexaoxydiphenylenketons. Kam der neuen Substanz diese Constitution zu, so musste sie, mit Zinkstaub destillirt, Fluoren liefern.

Als wir diesen Versuch ausführten, konnten wir alle jene charakteristischen Erscheinungen beobachten, die uns von der Destillation der Ellagsäure her bekannt waren, wovon wir besonders die rothe Färbung des Sublimates erwähnen wollen. Nach zweimaligem Sublimiren hatte der Kohlenwasserstoff den Schmelzpunkt des Fluorens, und auch die mit ihm ausgeführten Reactionen erwiesen seine Identität mit letzterem.

Das Hexaoxydiphenylenketon schmilzt bei sehr hoher Temperatur, beim Erhitzen im Haarröhrchen bis 250° tritt Schwärzung ohne Schmelzen ein.

Es löst sich selbst in heissem Wasser ziemlich schwer, in kaltem ist es fast ganz unlöslich; in Alkohol, selbst kaltem, ist es sehr leicht, hingegen schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Gegen Reagentien zeigt es folgendes Verhalten. Eine Spur kaustisches Alkali zu einer wässerigen Lösung gebracht, giebt eine gelbbraune Reaction, die namentlich beim Schütteln sehr schnell durch dunkelgelbroth in ein feuriges Carmin übergeht; beim Verdünnen wird die Lösung gelb.

Macht man eine alkoholische Lösung alkalisch, so bildet sich ein grüner Niederschlag, der auf Zusatz von Wasser mit obiger carminrother Farbe in Lösung geht.

Eisenchlorid färbt eine ganz verdünnte Lösung blaugrün, die Farbe wird beim Stehen heller; bei concentrirteren Lösungen scheidet sich ein blauschwarzer Niederschlag ab, der in viel Wasser löslich ist. Sodalösung bringt in diesen Flüssigkeiten, je nach der Concentration, eine rothe oder braune Färbung oder einen braunen Niederschlag hervor.

Eisenoxydullösungen geben mit Heyaoxydiphenylenketon auch die bekannte Pyrogallussäurereaction: blaue Färbung mit nachfolgender Ausscheidung dunkelblauer Flocken.

Essigsaures Blei giebt einen hellgrünen, schnell dunkler werdenden, flockigen Niederschlag.

Essigsaures Kupfer giebt eine dunkelgrüne Färbung.

Gegen kohlenensaures Natron verhält sich das Keton wie gegen kaustische Alkalien, indem zugleich Kohlensäure entwickelt wird.

Die Mutterlagen vom Keton wurden zur Trockne verdampft, mit kaltem Wasser behandelt und vom Unlöslichen abfiltrirt; dieser der Menge nach geringe Rückstand war ein Gemisch von Keton und Hexaoxydiphenyl. Die wässrige Lösung war sehr dunkel gefärbt und lieferte beim Eintrocknen undeutliche Krystalle, in eine schmutzige, schmierige Masse eingebettet. Sie wurde, da sie in dieser Form nicht leicht zu reinigen und ihre Quantität sehr gering war, im Wasserstoffstrome aus einem Retörtchen sublimirt. Ein Theil verkohlte, während im Retortenhalse ein Sublimat erschien, das sich als Pyrogallussäure erwies, die offenbar einer secundären Zersetzung ihre Entstehung verdankt.

Aus der ursprünglichen, mit Aether ausgeschüttelten, sauren Flüssigkeit setzte sich beim Stehen eine gewisse Menge Ellagsäure ab, und die darüber stehende Flüssigkeit enthält noch immer etwas Hexaoxydiphenyl, welches, wie bereits erwähnt, in Aether sehr schwer löslich ist.

Einwirkung von Natronhydrat.

Die Erfahrungen, welche in dem hiesigen Laboratorium über die verschiedene Wirkung der Kali- und Natronschmelze gemacht wurden, legten es nahe, die Ellagsäure auch der Einwirkung von Natronhydrat auszusetzen. Es wurde daher Ellagsäure mit etwa der sechsfachen Menge käuflichen Aetznatrons geschmolzen. Beim Eintragen derselben in die höchst concentrirte, siedende Natronlösung löst sie sich darin mit braunrother Farbe auf. Bei längerem Erhitzen wird die Masse krümelich und scheidet sich eine hellgelbe Masse (das Natronsalz) in gleichmässiger Vertheilung durch die ganze Schmelze aus. Bei weiterem Erhitzen wird diese feinblasig und beginnt sehr leicht zu glimmen. Jetzt wird der Versuch unterbrochen und wie mit der Kalischmelze verfahren.

Beim Ansäuern bemerkt man schon, dass nicht, wie bei letzterer, die prachtvollen oben beschriebenen Farbenerscheinungen auftreten, sondern dass die Masse in ähnlicher Weise Farbenverwandlungen von Roth ins Grünliche zeigt. An den hiebei stattfindenden Ausscheidungen machten wir dieselben Beobachtungen, wie an jenen der Kalischmelze.

Der Aetherrückstand ist in kaltem Wasser grösstentheils schwer löslich. Das Filtrat zeigt die dem Hexaoxydiphenyl eigenthümlichen Reactionen. Der Filtrerrückstand giebt mit Kali zunächst die Hexaoxydiphenylreaction; wird die alkalische Lösung aber geschüttelt oder mit lufthaltigem Wasser verdünnt, so tritt nach der rothen eine schön grüne Färbung auf, dieselbe, welche wir auch an dem Produkte mancher Kalischmelzen beobachtet haben. Offenbar war hier neben dem früher beschriebenen Hexaoxydiphenyl der zweite Körper in über-

wiegender Menge vorhanden. Durch fortgesetztes Waschen mit kaltem Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem, gelang es, denselben frei von dem beschriebenen Hexaoxydiphenyl zu bekommen.

Er besteht aus glänzenden, farblosen Nadeln von manchmal beträchtlicher Länge, welche aber bald an der Luft grau werden. Er ist wasserfrei, sein Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, da die Substanz schon bei 230° schwarz zu werden beginnt.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	Gefunden	
	I.	II.
C	58.02	58.18
H	4.04	4.19,

daraus berechnet sich ebenfalls die Formel eines Hexaoxydiphenyls, welche verlangt

	$C_{12}H_{10}O_6$	Gefunden im Mittel
C	57.60	58.10
H	4.00	4.11.

Bei der Destillation über erhitztem Zinkstaub wird auch wirklich eine sehr gute Ausbeute an Diphenyl erhalten, so dass diese neue Substanz als ein Isomeres mit dem früher beschriebenen, sowie mit dem von Liebermann erhaltenen Hexaoxydiphenyl aufgefasst werden muss.

In Wasser löst sich dieses schwerer als das früher beschriebene, ein Verhalten, welches die Trennung der beiden Körper ermöglichte. In Alkohol ist es ziemlich löslich, wenig in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Der Körper färbt sich mit Kalihydrat in wässriger Lösung sofort blutroth; beim Verdünnen oder Schütteln ändert sich diese Farbe durch braun in ein dunkles Smaragdgrün um, das nach einiger Zeit einer gelben Färbung weicht. Man kann jede diese Nüancen für sich erzeugen, wenn man die Lösungen in grösseren Verdünnungen alkalisch macht, oder vor dem Versetzen mit Kali mehr oder weniger lang mit Luft schüttelt.

Wenig Eisenchlorid bringt eine grüne, verblässende Färbung hervor, bei weiterem Zusatz dieses Reagens wird diese braun. Sodalösung scheidet in letzterer Flüssigkeit schwarzbraune Flocken ab, während die mit wenig Eisenchlorid versetzte, durch kohlenensaures Natron höchst intensiv blauviolett, dann rothviolett, beim Kochen braun wird.

Eisenoxydulsalze erzeugen die Pyrogallussäurereaction, aus der blauen Flüssigkeit fällt kohlenensaures Natron graublau Flocken.

Essigsaures Blei giebt einen missfarbigen, braunen Niederschlag.

Durch Sodalösung wurden unter Kohlensäureentwicklung dieselben Erscheinungen wie durch Kalihydrat hervorgerufen.

Die vereinigten Mutterlaugen und Waschwässer von diesem neuen Hexaoxydiphenyl wurden eingedampft und gaben nun eine gemischte, durch braune, amorphe Substanzen verunreinigte Krystallisation, welche die beiden isomeren Hexaoxydiphenyle enthielt.

Sie konnten wenigstens theilweise in oben beschriebener Art getrennt werden.

Die Ausbeute an diesem zweiten Hexaoxydiphenyl ist bedeutend geringer als die an dem ersten.

Bei einem Versuche, durch Kochen mit concentrirter Natronlauge, respective durch Unterbrechung des Schmelzens, bevor noch alles Wasser verdampft war, das Zwischenprodukt zu erzeugen, erhielt man nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure nur eine Ausscheidung von unveränderter Ellagsäure; die Bildung von Hexaoxydiphenylenketon konnte nicht constatirt werden.

Vergleicht man die im Nachstehenden zusammengestellten analogen Reactionen von Liebermann's Hexaoxydiphenyl und von unseren beiden, so ergibt sich die Verschiedenheit der drei Körper von einander mit Sicherheit, wenn auch manche Reactionen zusammenfallen.

Wir erlauben uns, das von Liebermann zuerst entdeckte α , das von uns in der Kalischmelze erhaltene β und das in der Natronschmelze gefundene γ Hexaoxydiphenyl zu nennen.

Hexaoxydiphenyl.

	α	β	γ
Äussere Form	wohlausgebildete, lebhaft silberglänzende Blätter, oft rosettenartig gruppiert, lagern sich aufeinander und sehen dann wie Silberfolie aus	farblose, kleine Nadeln	glänzende, farblose Nadeln von manchmal beträchtlicher Grösse, leicht grau werdend.
Schmelzpunkt	—	nicht bestimmbar, wird um 250° schwarz	nicht bestimmbar, wird um 230° schwarz.
Löslichkeit	in Wasser nicht gerade schwer, in Alkohol leicht	in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht, schwer in kaltem, etwas leichter in kochendem Alkohol, schwer in siedendem Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform	in Wasser schwerer als β , in Alkohol ziemlich leicht, wenig in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform.

	α	β	γ
Mit Kalihydrat	prachtvoll blauviolett, unbeständig, wird missfarbig und braun	prachtvoll blauviolett, unbeständig, wird blutroth und gelbbraun	blutroth, wird braun, dann prachtvoll smaragdgrün, schliesslich gelb.
Mit Eisenchlorid	missfarbig blaugrauer Niederschlag	intensiv gelbbraune Färbung, verblassend, auf Zusatz von wenig Sodalösung blau, von mehr rothviolett wie Chamäleonlösung, beim Stehen kirschroth, dann braun werdend, wenn viel Eisenchlorid zugesetzt wird, durch Soda braune Fällung	grün verblassend, auf Zusatz von wenig Sodalösung blauviolett, von mehr rothviolett, beim Stehen braun werdend, wenn viel Eisenchlorid zugesetzt wird, mit Soda schwarzbraune Flocken.
Mit Eisenoxydulsalzen	—	blaue Färbung, beim Stehen dunkelblaue Flocken	wie β .
Mit essigsauerm Blei	grüner, sehr bald schwarz werdender Niederschlag	weisser, sehr schnell blau, blaugrau und dunkel werdender Niederschlag	missfarbig brauner Niederschlag.
Mit essigsauerm Kupfer	im ersten Augenblicke röthliche Färbung, die bald in Königsblau übergeht, allmähliche Abscheidung blauer Flocken	rothbraune Flocken	schmutzig blauer Niederschlag.
Acetylverbindung	farblose, säulenartige Krystalle, Schmelzpunkt 145°	weisse, grosse, harte Prismen, Schmelzpunkt 170°	—

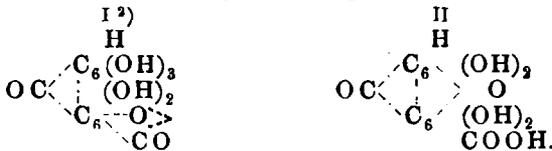
Versucht man die mitgetheilten Resultate unserer Untersuchung für die Aufstellung einer Constitutionsformel der Ellagsäure zu verwenden, wobei noch ihre Entstehung aus Gallussäure in Betracht gezogen werden muss, so ergeben sich folgende Schlüsse.

Die Ellagsäure entsteht aus zwei Molekülen Gallussäure unter Verlust von $2\text{H}_2\text{O}$ und H_2 ; die Entstehung von Fluoren aus Ellagsäure weist darauf hin, dass die Diphenylbindung in derselben bereits vorhanden sei, was mit dem Austritte von H_2 in Uebereinstimmung steht.

Um dem Einwurfe zu begegnen, die Diphenylbindung könne erst bei der Zinkstaubeinwirkung auf Ellagsäure entstehen, in dieser selbst aber noch nicht vorhanden sein, haben wir auch Digallussäure dieser

Behandlung unterzogen. Nachdem hiebei kein fester Kohlenwasserstoff überhaupt in erheblicher Menge erhalten werden konnte und sich die Gegenwart von Diphenyl nur durch dessen Geruch, der an den uncondensirbaren Dämpfen zu erkennen war, verrieth, dieses sich daher nur in verschwindend kleinen Mengen gebildet haben konnte, dürfte dieses Bedenken gegenstandslos sein. Wir glaubten diesen, bereits von Klobukowski und Nölting ¹⁾ angestellten Versuch wiederholen zu sollen, da diese Forscher sich darauf beschränkten, zu constatiren, dass hiebei kein Anthracen entstehe.

Ein Molekül Wasser spaltet sich offenbar unter Ketonbildung aus dem Carboxyl eines Gallussäuremoleküls, welches das Hydroxyl liefert und einem Wasserstoff des Benzolkerns des zweiten Moleküls ab. Das zweite Wassermolekül kann entweder durch lactidartige Anhydridbildung in dem zweiten Gallussäuremolekül, dessen Carboxylgruppe nicht zur Ketonbildung verwendet wurde, entstehen, oder es kann eine ätherartige Anhydridbildung zwischen zwei Hydroxylen stattfinden. Im ersten Falle wäre die sogenannte Ellagsäure eigentlich ein Säureanhydrid, im zweiten müsste sie die Carboxylgruppe intact haben. Diesen beiden Annahmen entsprechen folgende Formeln:



Diese Formeln gelten unter der Voraussetzung, dass die Zusammensetzung in der That durch $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8$ ausgedrückt wird. Wollte man $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_9$ oder gar $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$ annehmen, so würde dieselbe allerdings entsprechend zu modificiren sein. Das gleichartige Verhalten der zwei Wassermoleküle beim Trocknen bei relativ niedriger Temperatur spricht jedoch dagegen und gestattet die Annahme, dass die beiden Wassermoleküle als Krystallwasser vorhanden sind. Dafür spricht auch die Leichtigkeit, mit welcher die getrocknete Ellagsäure beim Stehen neben Wasser unter einer Glocke dieselben nahezu vollständig wieder aufnimmt, und die Bildung krystallisirter Ellagsäure von der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8$ bei der Behandlung mit Jod- und Chlorwasserstoff.

Hat man nun zwischen den gegebenen Formeln eine Wahl zu treffen, so glauben wir uns unbedingt für die erstere entscheiden zu müssen, wenn auch Einiges im Verhalten der Ellagsäure bei dieser Annahme etwas Ungewöhnliches an sich hat.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 931.

²⁾ Durch diese schematische Formel soll die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, dass die Anhydridbildung zwischen Carboxyl und einem Hydroxyl des andern Benzolkernes stattfindet.

Würde die Ellagsäure eine freie Carboxylgruppe enthalten, so scheint uns ihr Verhalten gegen Basen ein ganz anderes sein. Nirgends kann man an ihr den Charakter einer wahren aromatischen Säure constatiren.

Die Bildung von ellagsauren Salzen aus den kohlen-sauren Salzen erfolgt nur sehr träge und hat nichts von der Energie, welche man bei wirklichen Säuren beobachtet. Die salzartigen Verbindungen derselben werden theilweise durch freie Kohlensäure schon zerlegt. Dass sich Metallverbindungen überhaupt bilden, erklärt sich zur Genüge aus der Anwesenheit vieler Hydroxylgruppen. Diese Annahme wird auch durch die Beobachtung gestützt, dass Hexaoxydiphenyl und Hexaoxydiphenylenketon aus kohlen-saurem Natron Kohlensäure entwickeln, sowie durch das Verhalten ähnlicher Körper z. B. der Pyrogallussäure, des Fluoresceins etc.

Die erste Formel gestattet die Möglichkeit der Einführung von fünf Acetylgruppen, die zweite nur von vier. Unsere Analysen des Acetylprodukts, wenn sie auch nicht den gewünschten Grad von Schärfe besitzen, lassen doch die Möglichkeit des Eintrittes von mehr als vier Acetylgruppen erkennen.

Am schwersten mit Formel I zu vereinbaren ist die Zusammensetzung des Natronsalzes.

Zur Erklärung derselben muss man annehmen, dass die Anhydridbindung auch beim Kochen mit kohlen-sauren Alkalien nicht gelöst wird, und dass, selbst wenn dies beim Erhitzen mit freien Alkalien geschieht, sie doch beim nachherigen Einleiten von Kohlensäure wieder entsteht. Die Schwierigkeit, respective Unmöglichkeit, diese Verhältnisse aufzuklären, besteht in den Löslichkeitsverhältnissen der Alkaliverbindungen der Ellagsäure. Zudem sind ja organische Säuren bekannt, welche mit besonderer Leichtigkeit Anhydridbildung zeigen, z. B. die Diaterebinsäure. Dass nur zwei Hydroxylgruppen durch Natrium ersetzt werden, kann nach der Darstellungsweise der Salze und nach dem bekannten Verhalten anderer höher hydroxylierter Substanzen nicht besonders auffallend sein.

Was die Bildung der von uns beschriebenen neuen Körper betrifft, so wird zunächst beim Kochen mit Kalihydrat der Carboxylrest abgespalten, Hydroxyl regenerirt und das Keton erzeugt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird die Ketongruppe ausgelöst und es entsteht Hexaoxydiphenyl. Beim Schmelzen mit Natronhydrat lassen sich diese zwei Prozesse nicht mehr auseinander halten, und zur Erklärung der Isomerie der beiden Endprodukte kann man sich etwa folgende Vorstellungen machen.

Das Eine dürfte jedenfalls ein Dipyrogallol sein; dafür spricht die Abstammung aus Gallussäure und die dem Pyrogallol ähnlichen Reactionen. Das Andere ist nach seiner Reaction wahrscheinlich ein

Hexaoxydiphenyl, welches mindestens in einem Benzolkerne die Pyrogallussäurestellung hat, und dessen Bildung man sich so erklären kann,

dass die Anhydridgruppe $\begin{array}{c} \dots \text{C} \text{---} \text{O} \\ \vdots \\ \dots \text{O} \end{array}$ durch H_2 und die eine der durch

den Austritt der Ketongruppe freiwerdenden Valenzen durch OH ersetzt wird. Wie gesagt, ist es nach den Reactionen noch wahrscheinlicher, dass die Hydroxyle auf die beiden Benzolkerne gleichmässig vertheilt sind. Die Möglichkeit allerdings ist nicht ausgeschlossen, dass sich an einem Benzolkerne vier, an dem anderen nur zwei befinden.

Fasst man die mitgetheilten Thatsachen und Erörterungen zusammen, so kann man die Ellagsäure als

Hexaoxydiphenylenketoncarbonsäureanhydrid bezeichnen.

Mit der endgiltigen Feststellung der relativen Stellung der Seitenketten in der Gallussäure ist dieselbe Frage auch für die Ellagsäure bis auf den Ort der Diphenylbindung erledigt.

Durch unsere Untersuchung ist hiemit auch die in unserer ersten Abhandlung über die Ellagsäure ausgesprochene Vermuthung einer unsymmetrischen Art der Condensation bei der Bildung von Ellagsäure aus Gallussäure erwiesen, während Rufgallussäure durch eine symmetrische entsteht.

Wien, I. chem. Universitätslaboratorium.

306. L. Barth und J. Schreder: Ueber die Einwirkung von schmelzendem Aetznatron auf aromatische Säuren.

[Der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 3. April 1879.]
(Eingegangen am 20. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Verschiedenheit der Wirkung von Kali und Natron in höherer Temperatur auf gewisse aromatische Substanzen haben wir vor kurzer Zeit an einigen Beispielen gezeigt, welche das Phenol, das Resorcin und die Benzoltrisulfosäure betrafen. Der Eine von uns hatte vor mehreren Jahren Benzoësäure mit schmelzendem Aetzkali behandelt und über die Resultate dieser Reaction berichtet, ebenso auch versuchsweise Paraoxybenzoësäure in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen. Es schien nun von Interesse, zu erfahren, wie sich Natron bei dieser Reaction verhalten werde, und wir haben daher eine Anzahl aromatischer Säuren verschiedener Zusammensetzung derselben unterworfen. Aus unseren Versuchen ergibt sich, dass dabei in allen Fällen, wenigstens zunächst, dieselbe Zersetzung eintritt, die in der Abspaltung von Kohlensäure besteht, worauf dann allerdings, je nach der Natur des übrigbleibenden Körpers, weitere Reactionen erfolgen