

Das Natronsalz krystallisirt in kleinen Prismen, löslich in Alkohol.

Das Kalisalz ist ebenfalls krystallinisch und in Alkohol löslich.

Das Barytsalz fällt aus der wässerigen Lösung als gummöse Masse beim Hinzufügen von Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
Ba	35.89	36.51 pCt.

Das Zinksalz fällt ebenso durch Alkohol nicht krystallinisch.

	Gefunden	Berechnet
Zn	21.1	21.4 pCt.

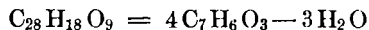
Odessa, $\frac{13.}{25.}$ Oktober 1882.

487. Hugo Schiff: Ueber Protocatechugersäure und über Anhydride aromatischer Oxycarbonsäuren.

(Eingegangen am 1. November).

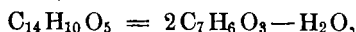
Im Verfolge früherer Studien über die Beziehungen zwischen Gerbsäure und Gallussäure und über die Wirkungsweise des Phosphoroxychlorids auf aromatische Oxysäuren habe ich dessen Einwirkung auf Protocatechusäure eingehender studirt, während das Verhalten des Oxychlorids zu anderen aromatischen Oxysäuren im hiesigen Laboratorium mehrfach geprüft wurde.

G. Puliti hat eine Verbindung näher untersucht, welche ich bereits vor längerer Zeit aus Paraoxybenzoësäure erhalten hatte, (Ann. Chem. Pharm. 172, 360) und hat bestätigt, dass hierbei fast nur Tetraparaoxybenzoïd

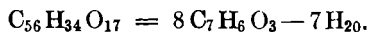


entsteht, sobald bei der Reaktion die Temperatur etwa 50° nicht übersteigt. Es ist ein weisses, den meisten Lösungsmitteln widerstehendes Pulver, welches sich beim Erhitzen zersetzt ohne zu schmelzen und bei der Zersetzung mit Kali wieder Paraoxybenzoësäure liefert.

G. Pellizzari hat mit Metaoxybenzoësäure bei 40—50° zwei durch Weingeist trennbare Verbindungen erhalten; ein in kochendem Weingeist lösliches, nur bei starker Vergrößerung krystallinisch erscheinendes Dimetaoxybenzoïd



welches oberhalb 100° zu erweichen anfängt, aber erst bei 130—135° wirklich geschmolzen erscheint, und ein in kochendem Weingeist fast unlösliches Oktometaoxybenzoïd



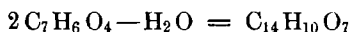
Dieses ist ein völlig weisses amorphes Pulver, sehr löslich in Chloroform, bei 160—165° schmelzend, und beim Erkalten glasartig erstarrend.

Die vorstehend erwähnten Condensationsprodukte aus Para- und Meta-Oxybenzoësäure haben keine saure Reaktion, sie geben mit Eisenchlorid keine Färbung und beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht kein stabiles Acetylderivat. Beim Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak oder mit Anilin entstehen die Amide und Anilide der beiden Säuren, welche wohl krystallisirt erhalten und analysirt wurden und den richtigen Schmelzpunkt zeigten.

A. Piutti hatte es übernommen die Anhydride der Kresotinsäure zu studiren. Zwei Präparate einer nahezu den richtigen Schmelzpunkt besitzenden, aus der von Heyden'schen Fabrik stammenden Kresotinsäure zeigten sich aber, bei Analyse der einzelnen Fraktionen und der daraus dargestellten und völlig aufgearbeiteten Barytsalze, als fast reine käufliche Salicylsäure, welche ihren 8—10° zu niedrigen Schmelzpunkt einer sehr geringen Menge irgend einer in Wasser löslichen Beimengung verdankte. Diese letztere Substanz konnte durch Umkrystallisiren auf eine stets kleinere Menge der Salicylsäure concentrirt werden, so dass der Schmelzpunkt stetig fiel und endlich auf 125° herabgedrückt werden konnte. Die von Piutti analysirten Produkte der Einwirkung des Phosphoroxychlorids waren natürlich nichts anderes als die bekannten Polysalicylide, er hat aber zu mehrerer Sicherheit noch speciell nachgewiesen, dass bei der Zersetzung durch kochende Alkalien nur Salicylsäure zurückgebildet wird.

Von den vielen aromatischen Oxycarbonsäuren, welche ich im Verlauf von 11 Jahren in dieser Beziehung untersucht habe, ist die Portocatechusäure die einzige, welche sich gegen Phosphoroxychlorid und gegen Arsensäure genau wie die Gallussäure verhält und eine wirkliche Gerbsäure bildet.

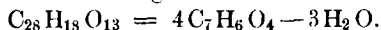
Versetzt man eine nicht zu verdünnte wässrige Lösung von Protocatechusäure, nachdem sie einige Stunden mit Arsensäure gekocht worden, nach dem Erkalten mit Aether, dann erfolgt Trennung in drei Schichten, deren mittlere gelbe die gebildete neue Gerbsäure enthält. In solcher Weise, und ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff, weiter gereinigt, färbt sie sich allmählich dunkler und trocknet zuletzt zu einer hygroskopischen glasartigen Substanz ein, deren Analyse zur Formel einer Diprotocatechusäure führt:



und welche sich beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wieder vollständig in Protocatechusäure unwandelt. Sie ist in Wasser und in Weingeist leicht löslich und die Lösung besitzt sämmtliche

charakteristische Tanninreaktionen in solchem Maasse, dass man sie mit gewöhnlicher Gerbsäure verwechseln könnte, wenn die Protocatechugerbsäure nicht eine intensiv grüne Eisenreaktion besässe,

Lässt man Phosphoroxychlorid auf Protocatechusäure (am besten in ätherischer Lösung) einwirken, so entsteht eine schwach gelblich gefärbte Tetraprotocatechugerbsäure

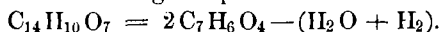


Sie ist an der Luft unveränderlich. In Wasser löst sie sich schwieriger aber doch reichlich, besonders wenn man sie zuerst mit ein wenig Weingeist befeuchtet, worin sie sich leicht löst. Die Lösung zeigt schwache Fluorescenz und besitzt ebenfalls sämtliche charakteristische Tanninreaktionen. Mit Eisenchlorid färbte sie sich grün, mit ätzenden Alkalien hellroth.

Bekanntlich hat man bis vor 30 Jahren die Gerbsäuren in eisenbläuende und eisengrünende eingetheilt, eine Unterscheidung, welche später aufgegeben worden ist. Das erwähnte interessante Verhalten der Protocatechusäure wäre geeignet, dieser heute veralteten Eintheilung wieder eine wissenschaftliche Basis unterzulegen. Die eisenbläuenden Gerbsäuren scheinen den Anhydriden der Gallussäure und ihrer Derivate zu entsprechen, während die eisengrünenden Gerbsäuren im Allgemeinen aus Anhydriden der Protocatechusäure oder deren Derivaten entstehen. Digallussäure und Diprotocatechusäure wären die einfachsten Prototypen der beiden früher unterschiedenen Gerbsäurearten.

Es scheint aus meinen Untersuchungen noch weiter hervorzugehen, dass die aromatischen Oxycarbonsäuren mindestens zwei Hydroxyle enthalten müssen, um Gerbsäuren in ihren Anhydriden entstehen lassen zu können. Nicht so bei den Oxysulfonsäuren, da ich bereits vor 10 Jahren bei Untersuchung der Sulfonsäuren des Pyrogallols, des Phloroglucins und des Phenols gezeigt habe, dass die Anhydride der Phenolsulfosäuren wirkliche Gerbsäuren sind.

Auch in anderer Beziehung verhält sich die Protocatechusäure der Gallussäure ganz ähnlich. Mit trockener Arsensäure innigst gemengt und einige Stunden auf 160° erhitzt, erfolgt Desoxydation dieser letzteren zu arseniger Säure, während zugleich eine der Ellagsäure entsprechende Katellagsäure entsteht. Die Analyse der bei 110° getrockneten Verbindung entspricht der Formel:



Dieselbe Säure wird erhalten, wenn man die Lösung des Protocatechuäthers in wässrigem Natriumcarbonat zuerst einige Zeit schwach erwärmt und sie dann allmählich an der Luft sich oxydiren lässt. Letztere Reaktion erfolgt übrigens viel weniger elegant und auch bei Weitem langsamer als die entsprechende Reaktion des Gallussäureäthers. Die Katellagsäure ist in ihren Eigenschaften der Ellag-

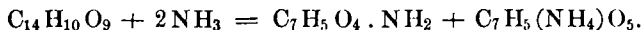
säure sehr ähnlich. Sie löst sich in Salpetersäure mit orangerother Farbe, aber auf Zusatz von Wasser entsteht nicht die prachtvoll rothe Lösung wie sie die Ellagsäure unter gleichen Umständen giebt.

Das von Nölting und Bourcart (Bull. soc. chim. 37, 394) beschriebene Rufigallol der Protocatechusäure hatte ich zufälliger Weise gerade dargestellt und war eben mit dem Filtriren desselben beschäftigt, als mir das betreffende Heft des Bulletin überbracht wurde. Ich habe diese Verbindung nicht analysirt.

Es ist bekanntlich Zweifel darüber erhoben worden, ob bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid und von Arsensäure auf Gallussäure wirklich nur zwei Moleküle der letzteren verkettet würden und ob die dabei entstehende Gerbsäure wirklich nichts Anderes als Digallussäure sei. Vorstehende Untersuchungen und noch einige andere, auf welche ich vorerst nicht näher eingehe, sind gerade zu dem Zwecke angestellt worden, zu zeigen, dass das Phosphoroxychlorid auf aromatische Oxycarbonsäuren im Allgemeinen nur wasserentziehend und verkettend wirkt. Es liegt durchaus kein Grund vor, anzunehmen, dass die durch die gleiche Reaktion aus Gallussäure entstehende Verbindung, wenn ich hier von dem früher beschriebenen Zwischenprodukt absehe, etwas Anderes sei als eine Verkettung von Gallussäuremolekülen.

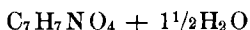
Es liegen mir indessen hierfür auch noch Beweise anderer Ordnung vor. Sämmtliche durch Phosphoroxychlorid dargestellte Poly-anhydride aromatischer Oxycarbonsäuren werden durch Ammoniak und durch Anilin in der Wärme derart gespalten, dass der bei Weitem grösste Theil als Amid oder Anilid der betreffenden Oxyssäure erhalten wird. Es ist dies für die drei Oxybenzoësäuren nachgewiesen worden und ich habe bei der Tetraprotocatechusäure dasselbe Verhalten constatirt, wie es ja überhaupt eine charakteristische Reaktion der Säureanhydride ist.

E. Pons hatte es übernommen, nachzuweisen, dass die Digallussäure bei Einwirkung von Ammoniak zum Gallussäureamid führe und dass dabei direkt Umsetzung in Anid und Ammoniumgallat erfolge:



Bei Versuchen die Bildung der bei weiterer Einwirkung von Ammoniak auf Gerbsäure und Gallussäure entstehenden gefärbten amorphen Körper möglichst zu verhindern, hat dann E. Pons gefunden, dass in den älteren Versuchen von A. und W. Knop (1852—1854) die schweflige Säure des von ihnen angewandten Ammoniumsulfits eben nur in besagter Weise wirke. Die damals als Tanningenamsäure, zeitweilig auch als Gallussäureamid, bezeichnete und jetzt allgemein als Gallaminsäure betrachtete Verbindung, ist in der That nichts Anderes als das normale Gallamid. Bei einem etwas modificirten

Darstellungsverfahren hat Pons diese Verbindung in grossen, fast farblosen Krystallen erhalten, deren Analyse, mit Knop übereinstimmend, der Formel



entspricht. Diese Verbindung bildet keine Alkalisalze, sie verbindet sich nicht mit Säuren, sie giebt mit Furfurol nicht die charakteristische rothe Färbung, beim Schmelzen mit Harnstoff keine Uramidosäure, Reaktionen, welche sämmtlich für eine aromatische Amidosäure zu erwarten wären. Beim Erwärmen mit mässig concentrirter Kalilauge erfolgt dagegen leicht Umsetzung in Gallussäure und Ammoniak. Mit Acetanhydrid entsteht ein Acetylderivat, welches keine Eisenreaktion mehr giebt. Pons hat nachgewiesen, dass das hauptsächlichste Nebenprodukt bei der Darstellung des Amids nur Gallussäure ist, welche allerdings zuweilen nur schwierig in ihren charakteristischen Formen krystallisirt.

Digallussäure löst sich leicht und reichlich in warmem Anilin. Wird die Lösung einige Zeit bis zum Kochen erhitzt, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem stark gefärbten Krystallbrei einer Verbindung, die ihrem ganzen Verhalten nach, Gallanilid ist, welche ich aber bis jetzt noch nicht ungefärbt habe erhalten können.

Ich behalte mir vor, die im Vorstehenden skizzirten Untersuchungen an einem anderen Ort ausführlicher und mit den nöthigen analytischen Belegen darzulegen.

Florenz, Universitätslaboratorium.

488. A. Weller: Zur Erkennung und Bestimmung des Titans.

(Eingegangen am 1. November.)

Bei der Behandlung mit neutralem Wasserstoffsperoxyd nimmt feste gefällte Titansäure eine citronengelbe, eine concentrirte saure Lösung dagegen eine tief rothgelbe Färbung an. Diese Reaktion, bei der eine Gasentwicklung nicht eintritt, hat ihren Grund in der Bildung einer höheren Oxydationsstufe des Titans und ist von Schön zuerst angegeben worden¹⁾. In concentrirten Lösungen stimmt die Färbung dieser Oxydationsstufe fast genau mit der Farbe einer Lösung von Jod in Jodkalium überein, und selbst sehr verdünnte Lösungen erscheinen noch so intensiv gelb, dass Schön eine Lösung von Titansäure als charakteristisches Reagens auf Wasserstoffsperoxyd wieder-

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 41.