

Silbernitrat fällt einen weissen, käsigen, in heissem Wasser löslichen, beim Erkalten wieder als krystallinisches Pulver sich auscheidenden Niederschlag, welcher sich rasch schwärzt.

Das in der Kälte gebildete Salz ist weit beständiger und kann unschwer analysirt werden.

Bei der Bestimmung des Silbers in diesem Salze wurden folgende Zahlen erhalten:

Ber. für $C_{10}H_9O_2Ag$	Gefunden.
Ag 40.15	40.25 pCt.

353. C. Böttiger: Ueber Digallussäure.

(Eingegangen am 9. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten XVI, 2071 erwähnte ich, dass die Brenztraubensäure in kalter, concentrirter Schwefelsäure nicht sehr leicht mit Gallussäure, etwas leichter mit Gallussäureäthyläther condensire. Das genauere Studium der Reaktionsprodukte hat mir inzwischen gezeigt, dass der Rest der Brenztraubensäure in denselben gar nicht enthalten ist, dass dieselben vielmehr direkte Abkömmlinge der Gallussäure sind, zu deren Bildung die Brenztraubensäure auch nicht unumgänglich nothwendig ist, da sie ganz gut durch Glyoxylsäure ersetzt werden kann, dass aber andererseits die in Folgendem zu beschreibenden Körper nicht entstehen, wenn man genannte Säuren durch Eisessig ersetzt, denn in diesem Falle bleibt bei halbstündigem Erwärmen auf 100^0 die Hauptmenge der Gallussäure unverändert und es entsteht nur wenig Rufigallussäure, oder ganz weglässt, was die Bildung von Rufigallussäure zur Folge hat ¹⁾.

Zur Darstellung der Substanzen übergiesst man Gallussäure oder Gallussäureäthyläther mit Brenztraubensäure oder Glyoxylsäure, setzt

¹⁾ Man überzeugt sich von der Richtigkeit dieser Angaben leicht, wenn man die Versuche neben einander in Reagirröhren ausführt, den Inhalt derselben, welcher bei Verwendung von Brenztraubensäure oder Glyoxylsäure schaumig und dunkelrothbraun ist, in Wasser giesst und die schon durch die Färbung unterscheidbaren Flüssigkeiten, ohne auf die etwa darin enthaltenen rothgelben Niederschläge zu achten, welche übrigens bei Benutzung von Brenztraubensäure oder Glyoxylsäure gar nicht, bei Anwendung von Eisessig nur spurenweise auftreten, mit Essigäther ausschüttelt. Der Essigäther färbt sich nur dann braunroth, wenn Brenztraubensäure bezw. Glyoxylsäure benutzt worden war.

concentrirte Schwefelsäure hinzu und erwärmt eine halbe Stunde im Trockenraume des Wasserbades. So gewinnt man einen in Wasser sehr leicht löslichen Körper. Erwärmt man länger, mehrere Stunden, so wird ein brauner, in Wasser nicht, aber in Essigsäureanhydrid löslicher Körper gewonnen, offenbar ein Anhydrid des vorhin erwähnten, da seine in Alkohol, Aceton und Essigäther lösliche, braune Acetylverbindung, wie vorausgeschickt sein mag, nur 33.93 pCt. Acetyl enthält. Beide Körper sind schwefelfrei.

Einen Körper, welcher der wasserlöslichen Substanz im Verhalten ziemlich entspricht, aber doch Unterschiede zeigt, hat Hugo Schiff (Annalen der Chemie 170, 65; diese Berichte XII, 33, XIII, 455) beschrieben. Derselbe ist in Beilstein's Handbuch unter dem Namen Digallussäure erwähnt. Aus der Lectüre der Schiff'schen Arbeit muss ich aber folgern, dass Schiff seine Substanz mit Tannin identificiren möchte, ohnerachtet der hervorgehobenen Differenzen im Verhalten der beiden Körper. Namentlich der Umstand, dass Schiff die Identität in Zusammensetzung und Eigenschaften der Acetylverbindungen besonders betont, scheint mir von Gewicht zu sein. Schiff's Körper entsteht, wenn Gallussäure mit Phosphoroxychlorid oder Arsensäure behandelt wird; wie die Abhandlungen von Freda zeigen (diese Berichte XI, 2033, XII, 1576), muss es aber schwer sein, nach den empfohlenen Verfahren reine Körper zu erhalten.

Dieses vorausgeschickt, gehe ich dazu über, den wasserlöslichen, von mir aus Gallussäureäthyläther und Brenztraubensäure durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure gewonnenen Körper etwas näher zu beschreiben.

5 g Gallussäureäthyläther werden in 20 g concentrirte, reine Schwefelsäure eingetragen, hernach 4 g Brenztraubensäure langsam zugefügt, worauf sich der in kalter Schwefelsäure selbst nicht leicht lösliche Aether vollständig löst. Das Kölbchen, in welchem man die Mischung bereitete, wird hernach in den Trockenschrank eines Wasserbades gestellt. Die anfangs wenig roth gefärbte Flüssigkeit wird bei halbstündigem Erhitzen dunkelbraunroth und schäumt infolge der Entwicklung von Kohlensäure¹⁾. Lässt man nach dieser Zeit einen Tropfen

¹⁾ Dasselbe Gas entweicht mit Ameisensaldehyd, wenn Glyoxylsäure auf Gallussäure unter denselben Bedingungen einwirkt. Erwähnt sei, dass die Glyoxylsäure mit Toluol in Schwefelsäure sehr leicht unter Bildung einer Säure, deren in Wasser unlösliches Baryumsalz die Zusammensetzung des ditolylessigsäuren Baryums besitzt, und eines neutralen destillirbaren Körpers (Ditolylmethan?), über welche ich später berichten werde, condensirt, dass ich aber ein Condensationsprodukt der Säure mit Phenol mit Sicherheit noch nicht erhalten habe. Auch mit Pyrogallol vereinigt sich die Glyoxylsäure nicht so leicht wie die Brenztraubensäure: man muss erwärmen, erzielt aber

der Flüssigkeit in Wasser fallen, so färbt sich dieses braunroth und bleibt entweder ganz klar oder wird doch nur leicht getrübt. Sobald Trübung des Wassers eintritt, ein Zeichen für die völlige Umwandlung des Aethers, wird das Kölbchen abgekühlt, der Inhalt in kaltes Wasser gegossen, die Flüssigkeit einige Zeit stehen gelassen und hernach filtrirt. Die klare, rothbraune Lösung wird mit Essigäther ausgeschüttelt, welcher das reichlich erzeugte Reaktionsprodukt, indem er sich rothbraun färbt, aufnimmt.

Werden die Ingredienzien länger, wie angegeben, d. h. 6—8 Stunden, erhitzt, so entsteht statt dieses in Wasser leicht löslichen Körpers ein brauner, in Wasser nicht löslicher Stoff, dessen bereits vorhin gedacht worden ist.

Der Essigäther wird vorsichtig verdampft. Die bleibende, röthlich gefärbte, dicke, rothe Flüssigkeit, welche ganz ähnlich einem Gerbeextrakt ist, wird mit Wasser versetzt und zur Verjagung des Essigäthers neuerdings vorsichtig verdampft, hernach durch Einstellen in den Exsiccator eingetrocknet und hierauf gepulvert. Der Körper ist eine sehr hygroskopische, in Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton und Essigsäureanhydrid sehr leicht lösliche, in Chloroform aber unlösliche, nicht krystallisirende Masse, welche die Haut anfärbt, durch Leimlösung aus ihrer wässrigen Lösung gefällt wird, einen kräftigen Geruch besitzt, schon unter 100° schmilzt, stark aufbläht und unter Verkohlung wenig durchdringend, rauchartig riechende Dämpfe entwickelt. Die wässrige Lösung der Substanz giebt mit essigsauerm Blei einen dicken, amorphen, gelbgrauen, in verdünnter Essigsäure löslichen Niederschlag. Die ammoniakalische Lösung des Körpers wird von den Chloriden der alkalischen Erden gefällt. Höllenstein, in seine wässrige Lösung eingetropfelt, erzeugt keinen Niederschlag, beim Erwärmen oder auf Zusatz von Ammoniak erfolgt Reduktion; in letzterem Falle bildet sich vorübergehend eine tiefdunkelbraune Lösung, welche auf Zusatz von Essigsäure schwarzes Silberpulver abscheidet. Auf vorsichtigen Zusatz von Eisenchlorid zur wässrigen Lösung des Körpers entsteht zunächst eine blaue Farbenreaktion, hernach ein blauschwarzer Niederschlag. Ueberschüssiges Eisenchlorid ruft dagegen eine grüne Farbenreaktion hervor. Wird die Substanz mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 200° erhitzt, so verliert sie Wasser und Kohlensäure und geht in eine schwarze Materie über. Brom fällt die wässrige Lösung des Körpers

dann ein in Wasser leicht lösliches, nicht trennbares Gemisch des Condensationsproductes mit einem schwefelhaltigen Körper, welches mit Alkalien u. s. w. blaue Farbenreaktion giebt. Durch Acetyliren der Masse lässt sich der schwefelhaltige Körper zwar der Hauptmenge nach beseitigen; immerhin enthielt aber das reinste Produkt noch 1½ pCt. Schwefel. Ich verzichte deshalb auf eine Beschreibung des Verfahrens und des Productes.

nicht, substituirt aber in diesem Wasserstoff, wenn er in Chloroform gelöst zur Anwendung kommt. Die Analyse des Körpers ergab folgendes Resultat:

0.226 g Substanz lieferten 0.385 g Kohlensäure, entsprechend 46.46 pCt. Kohlenstoff, und 0.078 g Wasser, entsprechend 3.83 pCt. Wasserstoff, woraus sich die Formel $C_{14}H_{14}O_{11} = 2(C_7H_6O_5) + H_2O$ oder $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$ ableitet, welche 46.9 pCt. Kohlenstoff und 3.9 pCt. Wasserstoff verlangt.

Wie erwähnt, schmilzt der Körper, welchen ich Digallussäure nenne, beim Erhitzen auf 100^0 unter Abgabe von Wasser, aber ohne wesentliche Eigenschaftsveränderungen. Letztere erleiden geringe Mengen des Körpers erst beim Erhitzen auf 148^0 , wodurch er in eine Substanz umgewandelt wird, welche sich in kaltem Wasser nicht mehr löst.

0.5987 g Substanz verloren bei 40 Minuten langem Erhitzen auf 100^0 0.0339 g Wasser entsprechend 5.66 pCt., bei weiterem einstündigem Erhitzen auf 148^0 0.0375 g Wasser, entsprechend 6.27 pCt., insgesamt 11.93 pCt. Wasser. Dieser Gewichtsverlust entspricht nahezu 2 Mol. Wasser. Berechnet 10.1 pCt.

Hinsichtlich der Constitution der Digallussäure, namentlich in Bezug auf die Anzahl der in ihr vorhandenen Phenolhydroxylgruppen, musste die Acetylirung genauere Anhaltspunkte gewähren. Es wurden daher die Digallussäure selbst und das aus ihr durch Erhitzen auf 148^0 hervorgegangene Produkt in Essigsäureanhydrid gelöst (die Lösung vollzieht sich leicht unter gelinder Erwärmung) und die Lösung einige Stunden auf 100^0 erhitzt. Die Acetylverbindungen wurden mit Wasser abgeschieden und gehörig ausgewaschen. Sie lösen sich in Alkohol, Aceton, Essigäther, ebenso in Natronlauge und bei längerer Digestion oder kurzem Erwärmen in Soda. Krystallisirt erhielt ich die Verbindungen nicht, nur krystallinisch. Hierdurch und durch ihre leichtere Schmelzbarkeit unterscheiden sich die Verbindungen von dem so leicht und schön krystallisirenden Pentacetyltannin. Die aus der Digallussäure selbst, sowie die aus der entwässerten Substanz bereitete Acetylverbindung besitzt indessen die Zusammensetzung des Pentacetyltannins, denn:

0.4214 g Substanz lieferten 0.2216 g pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 40.74 pCt. Acetyl.

0.3647 g Substanz lieferten 0.1940 d pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 41.2 pCt. Acetyl, während die Formel $C_{14}H_5Ac_5O_9$ 40.4 pCt. Acetyl verlangt.

Aus diesen Resultaten folgt, dass die Digallussäure die Formel $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$ besitzt. So grosse Aehnlichkeit die Digallussäure mit dem Tannin zeigt, so möchte ich sie einstweilen doch nicht mit demselben identificiren, zumal sie beim Kochen mit verdünnter Salz-

säure keine Gallussäure zurückbildet; ich halte sie vielmehr für eine mit dem Tannin isomere Substanz.¹⁾ Welche Rolle bei ihrer Bildung die Brenztraubensäure oder Glyoxylsäure spielen, bleibt einstweilen ein Räthsel.

Worms a. Rh., 7. Jnni 1884.

354. R. Flessa: Ueber einige Abkömmlinge des Naphtalins.
(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist eine Reihe von gechlorten Phtalsäuren, unter ihnen die Perchlorphtalsäure dargestellt worden, und finden solche Säuren sogar technische Verwerthung, nämlich bei der fabrikmässigen Erzeugung von Farbstoffen der Eosingruppe.

Weit weniger studirt sind die gebromten Abkömmlinge der Phtalsäure.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Merz habe ich aus dem β -Naphtol durch energische Bromirung das Heptabromderivat zu erhalten gesucht, um hierauf von diesem aus durch passende Oxydation zur Perbromphtalsäure zu gelangen.

Meine Versuche, soweit sie bis jetzt vorliegen, haben zwar nicht völlig zum Ziel, d. h. zur Perbromphtalsäure geführt, aber sie lehren doch einen nicht weit davon abstehenden Körper, nämlich eine Tribromphtalsäure darstellen.

Pentabrom- β -Naphtol.

Ueber Versuche zur Gewinnung von gebromten Naphtolen hat schon J. Smith²⁾ Mittheilungen gemacht; er giebt an, dass bei der Einwirkung von Brom auf β -Naphtol in Eisessig je nach der Menge des Broms ein Monobrom- oder Tetrabromnaphtol entsteht. Es scheint, dass auf diesem Wege keine weitere Substitution des Wasserstoffs durch Brom stattfindet.

¹⁾ Die Annahme, der Körper sei identisch mit Ellagengerbsäure, hat meines Dafürhaltens keine Berechtigung, zumal weder er, noch das eingangs der Abhandlung erwähnte anhydridische Produkt mit Salpetersäure rothe Farbenreaktion geben. Siehe übrigens auch die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung: »Erfahrungen über die Acetylirung der Gallussäure, des Tannins und deren Anwendung.«

²⁾ Chem. News 49, 87. Chem. Soc. 35, 789.