

**498. M. Nencki: Ueber die Stellung der Seitenketten in den Ketonen aus Pyrogallol.**

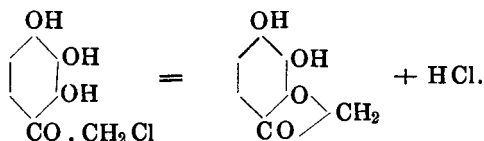
(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Den zwei stellungsisomeren Carbonsäuren des Pyrogallols — der Gallussäure und der Pyrogallolcarbonsäure — entsprechen zwei isomere Gallacetophenone. In der vorangehenden Mittheilung habe ich für das von uns dargestellte Gallacetophenon das Acetyl als dem Hydroxyl benachbart angenommen. Schon gelegentlich der ersten Arbeit über Oxyketone aus Fettsäuren und Phenolen haben wir, jedoch ohne Erfolg, durch Oxydation der Ketongruppe zu Carboxyl die entsprechenden Carbonsäuren darzustellen versucht, um so die relative Stellung der eingetretenen Acetyls zu ermitteln. Bezüglich des Resacetophenons haben inzwischen v. Pechmann und Duisberg<sup>1)</sup> gezeigt, dass das Acetyl zu den beiden Hydroxylen in der ortho-para-Stellung sich befindet. Was das Gallacetophenon betrifft, so habe ich zwei Thatsachen ermittelt, welche dafür sprechen, dass sowohl in dem Gallacetophenon, dem Chlorgallacetophenon als auch dem Gallobenzophenon (Trioxybenzophenon aus Pyrogallol und Benzoësäure) die Seitenketten dem Hydroxyl benachbart sind, d. h. die gleiche Stellung einnehmen wie das Carboxyl in der Pyrogallolcarbonsäure.

Die zuerst von Sennhofer und Brunner dargestellte Pyrogallolcarbonsäure giebt in kalter conc. Schwefelsäure gelöst mit Spuren von Salpetersäure charakteristische violette Färbung. Die gleiche Reaction geben das Gallacetophenon, das Chlorgallacetophenon und das Gallobenzophenon. Zweckmässig ist es, stark verdünnte Lösungen anzuwenden. Ein Theil des Ketons wird in 10 000 Theilen conc. Schwefelsäure gelöst und mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure, die minimale Mengen Salpetersäure enthält, versetzt. Conc. Schwefelsäure, die  $\frac{1}{100\,000}$  Kaliumnitrat enthielt, färbte sich bei Zusatz der Ketonlösung noch schön violett, so dass diese Reaction zur Entdeckung von Spuren von Salpetersäure in Schwefelsäure verwendet werden kann. Gallussäure und Gerbsäure in gleicher Weise behandelt, werden nicht violett, sondern braunroth gefärbt.

Eine zweite Thatsache, die dafür spricht, dass in den genannten Ketonen das Säureradical die dem Hydroxyl benachbarte Stellung einnimmt, ist das Verhalten des Chlorgallacetophenons beim Kochen mit Calciumcarbonat. Unter Abspaltung von Salzsäure geht das Chlorketon in das Anhydroglykogallol über, entsprechend der Gleichung:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2123.



Chloracetopyrokatechon =  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^1(\text{OH})^2(\text{COCH}_2\text{Cl})^4$ , in welchem das Chloracetyl die para-meta-Stellung zu den Hydroxylen einnimmt, giebt keine dem Anhydroglykogallol analoge Verbindung, offenbar weil die Chloracetylgruppe zu keinem der beiden Hydroxyle in der ortho-Stellung sich befindet. Es bestätigt sich also auch hier die bekannte Thatsache, dass in den substituirten Benzolderivaten der neue Substituent vorzugsweise die vacante Parastellung einnimmt.

Petersburg, im October 1894.

#### 499. S. Gabriel: Zur Darstellung des Phenylnitromethans.

(Eingegangen am 8. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Seite 2193 des letzt ausgegebenen Heftes dieser Berichte findet sich der Satz:

»Die Versuche . . . . . schlugen fehl, weil es weder uns noch den mit der Herstellung beauftragten Fabriken gelang, Phenylnitromethan nach den in der Literatur sich vorfindenden Angaben<sup>1)</sup> zu erhalten.«

Die citirten Angaben rühren von mir her. Um zu sehen, ob sie Anderen genügen, habe ich Herrn stud. M. Kahan veranlasst, die Darstellung des Phenylnitromethans zu versuchen.

Dies ist Hrn. Kahan lediglich unter Benutzung der am angegebenen Orte abgedruckten Vorschrift und ohne dass ich ihm die geringsten weiteren Anweisungen gegeben hätte, sofort gelungen.

Eine Unzulänglichkeit der Vorschrift trägt also nicht die Schuld an dem eingangs erwähnten Misserfolge.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1251.