

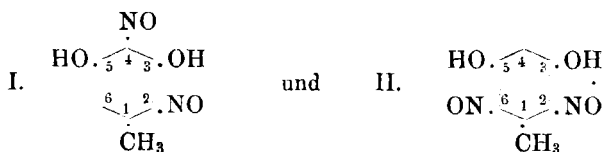
218. Ferd. Henrich: Ueber die Constitution der Orsellinsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

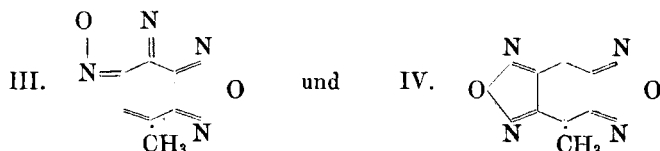
(Eingegangen am 21. März 1904.)

I. Theoretischer Theil.

Für die Constitution des Dinitrosoorcins sind, soweit die Stellung der zwei Nitrosogruppen im Molekül in Betracht kommt, zwei Formeln möglich, nämlich:

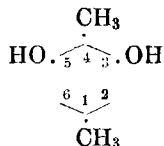


Wie H. Goldschmidt und Strauss¹⁾ fanden, zeigt das Dinitrosoorcins den Charakter eines Diketons. Es reagirt mit zwei Molekülen Hydroxylamin unter Bildung eines Tetroxims, das ein zweifaches Anhydrid zu bilden vermag. Für Letzteres muss man eine Auswahl zwischen den zwei Formeln:



treffen.

Obwohl die Stellung der Substituenten in der Formel IV und damit auch in der Formel II schon wegen der *p*-Bindung unwahrscheinlich war, brachte v. Kostanecki²⁾ auf indirectem Wege schwerwiegende Argumente gegen die Constitutionsformel II vor. Im Sinne der Letzteren muss sich eine Dinitrosoverbindung ohne weiteres bilden können, wenn die Stellung 4 besetzt ist. Aber das β -Kresorcins:

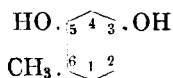


liess sich nur in ein Mononitrosoderivat verwandeln, und alle Versuche, es in eine Dinitrosoverbindung überzuführen, schlugen fehl.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1607 [1887].

²⁾ Diese Berichte 20, 3133, 3147 [1887].

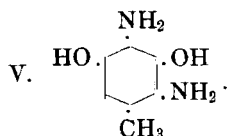
War andererseits die Stellung 2 oder 6 besetzt, so dürfte sich nur ein Mononitrosoderivat bilden, falls die Constitution II richtig war. v. Kostanecki fand aber, dass das Kresorcin:



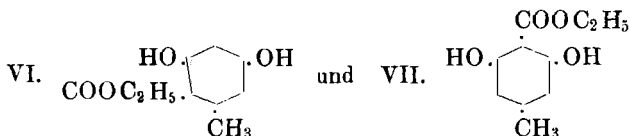
sehr leicht ein 2,4-Dinitrosoderivat zu bilden vermag.

So sehr diese Thatsachen mit der Formulirung II in Widerspruch stehen, sind sie im Einklang mit der Formel I, und somit ist diese sehr gut begründet.

In dem Reductionsproduct des Dinitrosoorcins sind aus diesem Grunde die Substituenten in folgender Weise angeordnet:

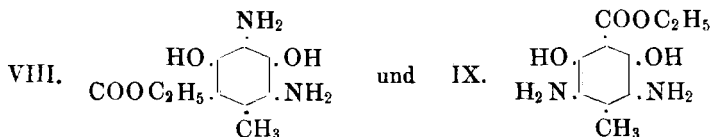


Um die Constitution der Orsellinsäure festzustellen, gingen wir von ihrem Aethyl ester aus, dem eine der beiden Formeln:

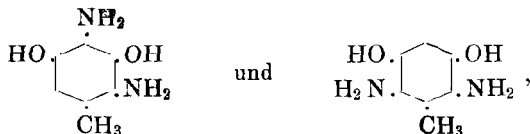


zukunft kommen muss.

Orsellinsäureester wurde mit zwei Molekülen Diazobenzol gekuppelt und ging dabei in Orsellinsäureesterdisazobenzol über. Dieses ergab bei der Reduction ein Diamin, für das die Auswahl zwischen den beiden Formeln:

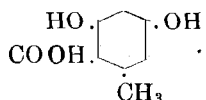


bleibt. Denkt man sich in diesen Verbindungen die Carboxäthylgruppe durch Wasserstoff ersetzt:



so sieht man, dass Diamidoorcine entstehen müssen, von denen das Eine mit dem aus Dinitrosoorcins erhaltenen (V) identisch, das Andere verschieden ist.

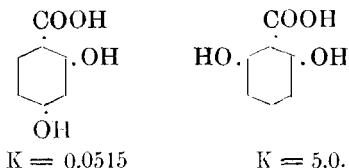
Nun gelang es nach mühsam ausprobierten Bedingungen, aus dem Reductionsproduct des Orsellinsäureesterdisazobenzols die Carboxäthylgruppe durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 160° abzuspalten. Es entstand hierbei ein Diamin, das mit dem aus Dinitrosoorcin erhaltenen identisch war. Daraus folgt für den Diamidoorsellinsäureester die Formel VIII und für die Orsellinsäure die Constitution:



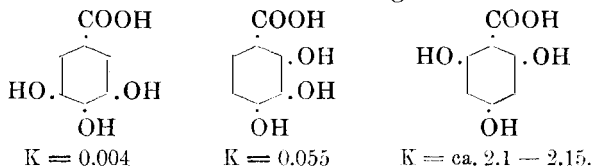
Diese Formel war auf Grund physikalisch-chemischer Untersuchungen zu erwarten.

Bekanntlich hat W. Ostwald¹⁾ auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit organischer Säuren Beziehungen zwischen den Affinitätsgrössen und der Constitution dieser Säuren abgeleitet.

Bei den aromatischen Carbonsäuren²⁾ beobachtete er, dass deren Leitfähigkeit stark erhöht wird, wenn eine Hydroxylgruppe in *o*-Stellung zur Carboxylgruppe tritt³⁾. So ist die Dissociationsconstante der Salicylsäure bereits siebenzehnmal grösser als die der Benzoësäure. Treten aber zwei Hydroxylgruppen in *o*-Stellung zum Carboxyl, so findet eine geradezu abnorme Erhöhung der Leitfähigkeit statt, wie man aus den Dissociationsconstanten z. B. der 2.4- und der 2.6-Dioxybenzoësäure ersieht:



Diese Gesetzmässigkeit bestätigte sich bei den Trioxybenzoësäuren. Auch hier zeigte von den untersuchten Säuren diejenige, welche sicher zwei Hydroxylgruppen in *o*-Stellung zum Carboxyl enthält, eine auffallend grosse Dissociationsconstante im Vergleich zu ihren Isomeren:

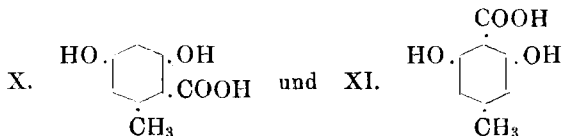


¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 3, 170, 241, 369 [1889].

²⁾ *ibid.* 3, 246 ff.

³⁾ In *m*-Stellung ruft die Hydroxylgruppe in der Regel eine unbedeutende Erhöhung, in *p*-Stellung eine Schwächung des sauren Charakters hervor.

Als nun Ostwald gefunden hatte, dass die sogenannte Paraorsellinsäure die abnorm hohe Dissociationsconstante 4.1 besass, zog er den naheliegenden Schluss, dass ihr von den beiden möglichen Constitutionsformeln:



die zukommen müsse, welche die beiden Hydroxylgruppen in *o*-Stellung zum Carboxyl enthält (also XI) und nicht die bisher angenommene X. War dieser Schluss richtig, so musste die der Paraorsellinsäure isomere Orsellinsäure eine wesentlich geringere Leitfähigkeit besitzen. In der That fand ich ihre Dissociationsconstante zu nur 0.0127, also circa 323 Mal geringer als die der Paraorsellinsäure.

Somit ergab sich auf rein chemischem Wege eine Bestätigung physikalisch-chemischer Gesetzmässigkeiten. Der Orsellinsäure kommt daher die Formel X zu.

II. Experimenteller Theil.

(Zum grössten Theil mitbearbeitet von Hrn. K. Dorschky.)

Einwirkung von zwei Molekülen Diazoniumchlorid auf ein Molekül Orsellinsäureester.

Zu einer Lösung von je 2 g Orsellinsäureester (1 Mol.) in einer Natronlauge, die 4.2 g Aetznatron in 50 ccm Wasser gelöst enthielt, liessen wir eine Diazoniumchloridlösung, aus 1.86 g Anilin (2 Mol.) bereitet, zufließen. Schon die ersten Tropfen der Diazoniumlösung färbten die alkalische Flüssigkeit dunkelroth, und bald schieden sich braunrothe Massen aus, die abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen wurden. Das getrocknete Reactionsproduct liess sich aus Ligroin, Alkohol oder Eisessig umkrystallisiren. Aus Eisessig erhält man schöne, hochrothe Nadeln, die indessen eine (vielleicht salzartige) Verbindung des Disazokörpers mit einem Molekül Eisessig sind.

0.1931 g Sbst.: 0.4392 g CO₂, 0.0964 g H₂O. — 0.1741 g Sbst.: 19.1 ccm N (23°, 742 mm).



Dass in der Verbindung wirklich noch ein Molekül Eisessig gebunden ist, ergab sich daraus, dass sie, zwei Stunden auf 130° erhitzt, die dem Disazokörper zukommende Zusammensetzung (C₆H₅N₂)₂. C₆(CH₃)(OH)₂COOC₂H₅ zeigte:

0.1285 g Sbst.: 0.31 g CO₂, 0.061 g H₂O. — 0.1365 g Sbst.: 17.2 ccm N (19°, 734 mm).

C₂₂H₂₀O₄N₄. Ber. C 65.35, H 5.18, N 13.86.
Gef. » 65.79, » 5.32, » 14.00.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin, Alkohol oder Eisessig zeigt der Disazokörper den constanten Schmp. 186°. In den genannten Lösungsmitteln ist er in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. Benzol und Toluol lösen ihn bereits in der Kälte leicht, Aether und Petroläther selbst in der Wärme schwer auf. Concentrirte Schwefelsäure löst den Disazokörper mit intensiv oranger Farbe. Die Bülow'sche Reaction zeigt diese Lösung nicht.

Wie schon das Verhalten gegen Eisessig zeigte, besitzt der Disazokörper schwach basische Eigenschaften. In concentrirter Salzsäure löst er sich mit intensiv rothgelber Farbe auf und scheidet beim Erkalten ein braunes Chlorhydrat aus, das sehr unbeständig ist. Beim Verrühren mit kaltem Wasser spaltet es bereits seine Salzsäure ab und wird hellroth. In warmer verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung in geringer Menge.

Reduction des Disazokörpers.

S g fein gepulverter Benzoldisazoorsellensäureester wurden in Alkohol aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 24 g Zinnchlorür in 60 ccm conc. Salzsäure versetzt. Die Masse erwärmt sich zwar, indessen geht die Reduction so langsam vor sich, dass man noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmen muss, bis völlige Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist. Dann wurde sie in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade stark eingeeengt und über Nacht stehen gelassen. Am anderen Tage hatte sich fast alles Anilin in Form seines Zinnchloriddoppelsalzes abgeschieden. Dies wurde abgesaugt, mit wenig conc. Salzsäure zwei- bis drei-mal gewaschen und im Filtrat das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nachdem die zinnfreie Lauge durch Kochen im Schwefelwasserstoffstrom auf ein kleines Volumen gebracht war, wurde sie in einem Glasschälchen auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft. Es schieden sich nach längerem Stehen aus der dunkelbraunen Flüssigkeit 1.5–2 g eines Chlorhydrats ab, das durch Umkrystallisiren aus conc. Salzsäure gereinigt wurde. Dies Product zeigte in seinen Reactionen schon so viel Aehnlichkeit mit dem Diamidoorcin aus Dinitrosoorcin, dass man annehmen konnte, bei der Reduction und dem Eindampfen im Schwefelwasserstoffstrom wäre die Carboxäthylgruppe bereits abgespalten worden¹⁾.

¹⁾ Einmal, als die entzinnte Lauge zuletzt nicht auf freiem Feuer, sondern im Vacuum auf dem Wasserbade eingedampft wurde, entstand eine geringe Menge eines Chlorhydrats, das sich vermuthlich von Diamidoorsellensäureester ableitete. Dieses Chlorhydrat, in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt, gab eine Lösung, die sich an der Luft zu einer gelbgrünen Flüssigkeit oxydirte. Mit Eisenchloridsolution färbte sich die Lösung des Chlorhydrats rothviolett.

Indessen waren die Krystallformen einander nicht ähnlich, und die Analyse gab keine stimmenden Resultate. Als eine Aethoxylbestimmung vorgenommen wurde, ergab es sich, dass noch 1.8 pCt. Aethoxyl in dem Reductionsproduct vorhanden waren, dass somit ein Gemisch vorlag. Um die Abspaltung der Carboxäthylgruppe zu vollenden, wurden 1 g Reductionsproduct des Disazokörpers mit 10 g conc. Salzsäure fünf Stunden lang auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten öffnete sich das Rohr unter Druck, und es konnte deutlich die Chloralkylflamme beobachtet werden. In der braunen Lauge aber schwammen dunkel gefärbte Krystalle, die abgesaugt und aus verdünnter Salzsäure (1:1) umkrystallisirt wurden.

Die abgeschiedenen Krystalle zeigten nun schon äusserlich die grösste Aehnlichkeit mit dem salzsauren Diamidoorcin aus Dinitrosoorcine. Es waren derbe, kurz prismatische Krystalle mit meist schön ausgebildeten Flächen. Auch die Analyse stimmte jetzt auf das Dichlorhydrat eines Diamidoorcins:

0.1365 g Sbst.: 15.4 ccm N (21°, 726 mm). — 0.1359 g Sbst.: 0.1861 g CO₂, 0.0697 g H₂O.

C₇H₁₀O₂N₂.2HCl. Ber. C 37.00, H 5.3, N 12.33.

Gef. » 37.35, » 5.75, » 12.3.

Wie im äusseren Aussehen und der chemischen Zusammensetzung Uebereinstimmung der beiden Diamidoorcine — einerseits durch Reduction des Dinitrosoorcins, andererseits durch Reduction und Spaltung des Benzoldisazoorsellensäureesters dargestellt — herrscht, so auch in den chemischen Reactionen. Von beiden, auf verschiedenen Wegen hergestellten Chlorhydraten wurden 0.05 g in 10 ccm Wasser gelöst und unter völlig gleichen Verhältnissen die unten aufgeführten Reagentien zugegeben, wobei die Farbenercheinungen bei beiden Chlorhydraten in völlig gleicher Weise auftraten.

1. Eisenchlorid. Je 3 ccm obiger Aminlösung wurden mit einem Tropfen 4-procentiger Eisenchloridlösung versetzt. Es entstand eine schöne rein blaue Farbe, die aber nach kurzer Zeit mehr und mehr verblasste und in Violet überging. Auf Zusatz eines weiteren Tropfens Eisenchloridlösung wiederholt sich dies Farbenspiel. Die violette Färbung verschwindet beim weiteren Stehen auch mehr und mehr und macht einer röthlich-braunen Platz.

2. Natronlauge. Der erste Tropfen erzeugte in je 2 ccm Aminlösung eine schwach violette Färbung, die sich beim Schütteln durch Oxydation des Luftsauerstoffs bald verstärkte und dann schön kornblumenblau wurde. Nach längerem Stehen verblasste die Farbe.

3. Bichromatlösung zur gleichmässig verdünnten Lösung der Chlorhydrate gegeben, erzeugte für einen Augenblick eine intensiv blaue Färbung, die aber sehr rasch dunkler wurde, dann verblasste und schliesslich gelb war.

4. Natriumnitrit. Je 1 ccm der beiden Lösungen wurde mit Wasser auf 3 ccm verdünnt und mit je einem Tropfen normaler Salzsäure versetzt. Als ein Tropfen Natriumnitrit zu diesen Lösungen kam, entstand bei beiden

zunächst eine schöne blaue Farbe, welche aber durch Trübung rasch ihren Glanz verlor, in Roth übergang und dann mehr und mehr blass wurde. Nach zehn Minuten waren beide Lösungen rein gelb gefärbt.

5. Ammoniak. Je 2 ccm Aminlösung wurden auf 5 ccm mit Wasser verdünnt und mit einem Tropfen Ammoniak versetzt. Es entstand eine schmutzig violette Färbung. Auf Zusatz von mehr Ammoniak trat keine Aenderung ein. Als Luft durch die Flüssigkeit geleitet wurde, vertiefte sich die Farbe zu Rothviolett und wurde nach sehr langem Durchleiten dunkelbraungelb.

6. Chlorkalklösung. Als zu angesäuerten Lösungen der Chlorhydrate Chlorkalklösung gegeben wurde, entstand eine schöne blaue Farbe, die nach einiger Zeit wieder verschwand.

Dinitroso-orcin.

In quantitativer Ausbeute und grosser Reinheit erhält man Dinitrosoorcin nach der folgenden Vorschrift: 7 g krystallisirtes Orcin (1 Mol.) wurden zusammen mit 7 g Natriumnitrit in ca. 50 ccm Wasser gelöst. Diese Mischung liess man durch einen Tropftrichter allmählich in eine gut gekühlte verdünnte Schwefelsäure einfließen, die 10 g concentrirte Säure auf 500 ccm Wasser enthielt. Die Reactionsflüssigkeit färbt sich zuerst braun und scheidet dann braune Flocken ab. Nach einer halben Stunde wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Verbindung war zur weiteren Verarbeitung ohne besondere Reinigung geeignet.

Reduction des Dinitroso-orcins.

3.7 g des so gewonnenen Dinitrosoorcins wurden in 10 ccm Alkohol aufgeschlämmt und in eine Lösung von 20 g Zinnchlorür in 50 ccm concentrirter Salzsäure eingetragen. Die Reduction geht unter starker Erwärmung vor sich, und wenn man dafür sorgt, dass die Temperatur der Flüssigkeit nicht wesentlich über 80—90° steigt, so beginnt das Chlorhydrat des Reductionsproductes, bereits am Ende der Reaction auszufallen. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich das Chlorhydrat in bedeutender Menge abgeschieden. Obwohl es bereits sehr rein war, wurde es zur Analyse nochmals aus verdünnter Salzsäure (1:1) umkrystallisirt. Es entstanden wasserklare, schön ausgebildete Rhomben. Die Analyse stimmte auf das Dichlorhydrat eines Diamidoorcins:

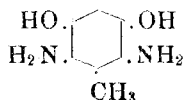
0.25 g Sbst.: 0.3398 g CO₂, 0.1244 g H₂O. -- 0.1983 g Sbst. · 22.2 ccm N (19°, 728 mm).

C₇H₁₀N₂O₂ · 2 HCl. Ber. C 37.00, H 5.58, N 12.33.

Gef. » 37.07, » 5.30, » 12.33.

Wie schon erwähnt, ist das Chlorhydrat dieses Diamidoorcins aus Dinitrosoorcin in allen Eigenschaften identisch mit dem aus Benzoldisazoorsellensäureester durch Reduction und Spaltung mit Salzsäure erhaltenen.

Es war nun interessant, auch das isomere Diamidoorcin von der Formel:



kennen zu lernen, und die Möglichkeit es darzustellen war gegeben, wenn es gelang, die *p*-Orsellinsäure in eine Disazoverbindung überzuführen.

Einwirkung von 2 Mol. Diazoniumchlorid auf 1 Mol. Paraorsellinsäure.

6 g Aetznatron wurden in 600 ccm Wasser gelöst und mit Kältemischung gekühlt. In die kalte Flüssigkeit wurden 3.4 g Paraorsellinsäure eingerührt, bis Lösung eingetreten war. Unmittelbar darauf kam eine Diazoniumchloridlösung, aus 3.72 g Anilin bereitet, zu dieser alkalischen Flüssigkeit. Sofort entstand eine dunkelbraunrothe Farbe und bald schied sich ein Niederschlag ab. Nach einer halben Stunde wurde angesäuert, abgesaugt und der Niederschlag mit Wasser tüchtig gewaschen. Die dunkelbraunrothe Masse wurde scharf getrocknet. Da die Versuche, das Reactionsproduct umzukrystallisiren, bisher kein befriedigendes Resultat zeitigten, unterwarf ich das Rohmaterial der Analyse:

0.139 g Sbst.: 18.6 ccm N (22°, 740 mm).

Ber. N 14.9. Gef. N 14.8.

Es war also in der Hauptsache der Disazokörper der Paraorsellinsäure entstanden.

Reduction der Benzoldisazo-Paraorsellinsäure.

3.8 g Disazokörper wurden in Alkohol aufgeschlämmt, in eine Lösung von 12 g Zinnchlorür in 30 ccm concentrirter Salzsäure eingetragen und unter Erwärmen reducirt. Nachdem die Reduktionsmasse stark eingeeengt war, schied sich beim Stehen über Nacht das Zinnchloriddoppelsalz des Anilins aus. Das Filtrat davon wurde mit viel Wasser verdünnt, und die Lösung in der üblichen Weise mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Da Versuche zeigten, dass beim Reductions- und Eindampfungs-Process stets die Carboxylgruppe, wenigstens bei der Hauptmenge, abgespalten wird, arbeitete ich gleich auf das Diamidoorcin hin und verzichtete auf die Gewinnung seiner Carbonsäure. Es wurde deshalb die entzinnte Flüssigkeit auf dem Drahtnetz im Schwefelwasserstoffstrom auf ein sehr kleines Volumen eingekocht und in den Exsiccator zur Krystallisation gestellt. Von den abgeschiedenen nadelförmigen Krystallen, die nochmals aus ver-

dünnter Salzsäure (1:1) umkrystallisirt wurden, ergab eine Stickstoffbestimmung Resultate, die auf das Dichlorhydrat eines Diamidoorcins stimmten.

0.128 g Sbst.: 14.3 ccm (20°, 737 mm).

$C_7H_{10}N_2O_2 \cdot 2HCl$. Ber. N 12.33. Gef. N 12.42.

Dies Diamin zeigt völlig abweichende Reactionen von dem aus Dinitrosoorcine erhaltenen:

Auf eine verdünnte wässrige Lösung liess ich folgende Reagentien einwirken: Eisenchlorid erzeugt eine schöne hochrothe Färbung, die ziemlich beständig ist. (Das isomere Diamin aus Dinitrosoorcine — im Weiteren kurz Is-Am. bezeichnet — giebt eine rein blaue Färbung, die bald verschwindet). Bichromatlösung erzeugt eine ähnlich rothe Färbung wie Eisenchlorid. (Is-Am. giebt nur für einen Moment eine blaue Färbung, die rasch gelb wird). Natriumnitrit zur angesäuerten verdünnten Lösung giebt erst eine bräunliche Färbung, die bald dunkelgrün wird. (Is-Am. giebt erst blaue Färbung, die rasch gelb wird). Chlorkalklösung erzeugt in der angesäuerten Diaminlösung eine Trübung (beim Is-Am. eine blaue Färbung). Natronlauge giebt zuerst eine gelbrothe Flüssigkeit, die beim Schütteln an der Luft durch Oxydation roth wird. (Das Is-Am. wird beim Schütteln seiner alkalischen Lösung rein blau).

Da von diesem Diaminchlorhydrat bisher nur geringe Mengen zur Verfügung standen, muss seine Untersuchung noch ergänzt werden.

Verseifung des Erythrins.

Zur Herstellung der Orsellinsäure aus Erythrin giebt Hesse¹⁾ an, dass man Erythrin mit Baryt so lange auf dem Wasserbade erhitzt, als beim Ansäuern mit Salzsäure noch ein gallertartiger Niederschlag entsteht.

In wässriger Flüssigkeit konnte ich so nur geringe Mengen von Orsellinsäure erhalten. Der Grund hierfür liegt darin, dass sich Erythrin nur in geringer Menge in der Reactionsflüssigkeit auflöste. Es wurde deshalb nach einem Lösungsmittel gesucht, in welchem sowohl das Erythrin, als auch das Barytwasser löslich waren. Zuerst wurde Alkohol verwendet und eine alkalische Lösung von Erythrin und Barytwasser in Alkohol einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das Erythrin war denn auch verschwunden, aber statt der Orsellinsäure war vorzugsweise deren Ester entstanden. — Als ein brauchbares Lösungsmittel zur Verseifung des Erythrins erwies sich schliesslich das Aceton, und da die Operation immerhin Vorsicht erheischt, wenn sie von gutem Erfolg gekrönt sein soll, so schildere ich den Process etwas eingehender.

¹⁾ Ann. d. Chem. 139, 35.

Je 5 g Erythrin wurden fein gepulvert und mit Aceton unter Rückfluss erhitzt. Es löste sich nicht alles, und nachdem filtrirt war, wurde das Aceton bis auf 15—20 ccm abdestillirt. Das Barytwasser wird am besten frisch bereitet. Eine ziemlich gesättigte Lösung wurde einige Stunden stehen gelassen und die Lauge von den abgeschiedenen Krystallen benutzt. 30 ccm derselben verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, giebt die Erythrinlösung auf einmal zu und erhitzt sofort auf dem Wasserbade, indem man dafür Sorge trägt, dass das Erythrin in Lösung bleibt. Allmählich scheidet sich Baryumcarbonat ab. Man nimmt nun von Zeit zu Zeit Proben aus der Verseifungsflüssigkeit und säuert sie mit verdünnter Salzsäure (1:1) an. Im Anfang erkennt man unter dem Mikroskop in grosser Menge das Erythrin an seiner amorphen Structur. Allmählich verschwindet es mehr und mehr und macht der krystallinisch sich ausscheidenden Orsellinsäure Platz. Nach einer halben Stunde ist gewöhnlich kein Erythrin mehr zu erkennen, und nun entfernt man das Aceton rasch durch Destillation, saugt von der Ausscheidung ab, kühlt und säuert mit concentrirter Salzsäure an. Bei richtig geleiteter Operation scheiden sich schneeweisse Kryställchen in reichlicher Menge ab, welche, abgesaugt, gewaschen und getrocknet, sich bei 170° zersetzen. Um sie völlig zu reinigen, wurden sie aus einem Gemisch von viel Benzol und wenig Alkohol umkrystallisirt. Nach einmaliger Krystallisation zeigte die Verbindung den Zersetzungspunkt 175—176°, war also rein. Oefteres Umkrystallisiren erniedrigte den Schmelzpunkt wieder.

Bei der Leitfähigkeitsbestimmung wurden je 0.1313 g einmal umkrystallisirter, bei 100° getrockneter Orsellinsäure in 100 ccm Wasser von 25° gelöst, sodass also ein $\frac{1}{128}$ -n-Lösung vorlag. Es ergab sich folgendes Resultat:

v	μ	K = 100 k	
128	43.2	0.01292	
256	60.8	0.01359	K im Mittel = 0.01271
512	80.7	0.01281	
1024	103.6	0.01153	

Um vergleichbare Werthe zu erhalten, habe ich bei der Berechnung der Constanten nicht den heute üblichen, sondern den von Ostwald bei der Paraorsellinsäure angenommenen Werth von $\mu_{\infty} = 358$ benutzt. Obwohl die Leitfähigkeit zwei Mal mit zwei getrennt hergestellten Lösungen bestimmt wurde, ergaben sich keine besser stimmenden Werthe für K als die angegebenen. Eine Leitfähigkeitsbestimmung mit Paraorsellinsäure bestätigte die Angaben Ostwald's.