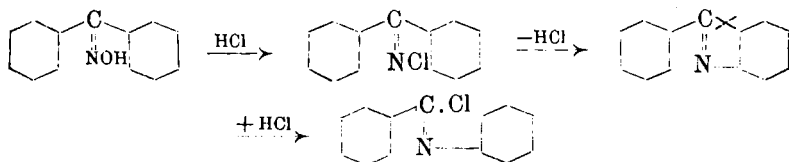


Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, gleichzeitig auf die Unrichtigkeit der Erklärung von Wallach¹⁾ aufmerksam zu machen, umso mehr, weil diese Vorstellung von Schmidt in Weyls »Methoden der org. Chem.« (II, 445) übernommen worden ist. Wallach glaubt die Beckmannsche Umlagerung auf eine normal verlaufende Reaktion zurückführen zu können durch die Annahme einer Abspaltung und Wiederaufnahme von Chlorwasserstoff. Er gibt folgendes Schema:



Wie ersichtlich, muß hier nach der Umlagerung der Benzolkern mit einem anderen Kohlenstoffatom gebunden sein, als vorher. Ich habe aber seinerzeit²⁾ aus Dittrichs und eigenen Untersuchungen die Folgerung gezogen, daß (im Einklang mit allen bisher untersuchten Fällen) der Benzolkern nach und vor der Umlagerung mit demselben Kohlenstoffatom gebunden ist. Hieraus folgt, daß auch die Wallachsche Deutung der Beckmannschen Umlagerung unrichtig ist.

(Wallach gibt ein analoges Schema für die aliphatischen Ketoxime; ein direkter Beweis für dessen Unrichtigkeit ist auf diesem Wege nicht zu erbringen; die bei den aromatischen Ketoximen erhaltenen Resultate machen diese Vorstellung jedoch sehr unwahrscheinlich).

Leiden, Juni 1910.

318. M. Nierenstein: Über Tetrahydro-ellagsäure.

(Eingegangen am 27. Juni 1910.)

Wie schon früher in diesen »Berichten« ausgeführt³⁾ wurde, ist die Erforschung der in Wasser und Alkohol löslichen Derivate der Ellagsäure für die Chemie der Pyrogallol-Gerbstoffe von großer Bedeutung. Als solch lösliche Produkte haben Oser und Böker⁴⁾ die Tetrahydroellagsäure, die mit der Hydrorufigallussäure von Oser und

¹⁾ Ann. d. Chem. **346**, 273 [1906].

²⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**, 376 [1906].

³⁾ Diese Berichte **43**, 1267 [1910].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **18**, 684 [1879].

Flogel¹⁾ identisch ist, und Oser und Kalmann²⁾ die isomere Tetrahydro-ellagsäure beschrieben. Aus den angeführten Gründen habe ich ihre Untersuchungen wieder aufgenommen und hierbei festgestellt, daß die Tetrahydro-ellagsäure in der Hauptsache aus Ellagsäure besteht, und daß die isomere Tetrahydro-ellagsäure mit dem Penta-oxy-biphenylmethylolid identisch ist, so daß diese beiden Verbindungen zu streichen sind.

Tetrahydro-ellagsäure.

Die Säure wurde nach Oser und Böker gewonnen und erwies sich in jeder Hinsicht mit der Ellagsäure identisch. Wie diese, löste sie sich bei Gegenwart von Schwefelsäure in Wasser (Oser und Böker arbeiten bekanntlich in schwefelsaurer Lösung) und krystallisierte aus Pyridin in kleinen, gelben Nadelchen, die die charakteristische Griebmeyersche Reaktion gaben.

$C_{14}H_6O_8$. Ber. C 55.62, H 1.98.

Gef. » 56.14, » 2.21.

Tetraacetyl-ellagsäure, Schmp. 343—346°.

$C_{14}H_2O_8(C_2H_3O)_4$. Ber. C 56.17, H 2.98.

Gef. » 56.31, » 3.12.

Isomere Tetrahydro-ellagsäure.

Beim Schmelzen von Tetrahydro-ellagsäure resp. Ellagsäure mit Ätzkali nach Oser und Kalmann dargestellt. Kleine, seidenartige Nadelchen aus Wasser, die nicht unter 360° schmolzen und die von Oser und Kalmann beschriebenen Farbenumschläge mit Alkali und Säure gaben.

$C_{13}H_2O_7$. Ber. C 56.52, H 2.89.

Gef. » 56.61, » 2.94.

Pentabenzoyloxy-biphenylmethylolid krystallisiert in kleinen Schuppen aus Alkohol und Nitrobenzol, Schmp. 259—262° (A. G. Perkin und Nierenstein 257—259°, Nierenstein 260—262°, derselbe 259—260°). Die Elementaranalyse wurde nicht ausgeführt.

Bristol, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Diese Berichte **9**, 135 [1876].

²⁾ Monatsh. für Chem. **2**, 50 [1881].