

# Über einige Umwandlungsproducte der Rufigallussäure und das sogenannte Oxychinon.

Von Dr. **Joseph Schreder.**

Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. April 1880.)

Vor längerer Zeit hat Malin<sup>1</sup> Rufigallussäure mit schmelzendem Kalihydrat behandelt und dabei einen Körper erhalten, dem er nach den Ergebnissen der Analyse die Formel  $C_6H_4O_3$  zuschrieb, und den er Oxychinon nannte. Kekulé<sup>2</sup> sprach die Vermuthung aus, dass das Oxychinon vielleicht zur Pyrogallussäure in derselben Beziehung steht, wie das Chinon zum Hydrochinon, und dasselbe demnach als ein Hydroxylderivat des Chinons zu betrachten sei. Inzwischen wurde durch die Arbeiten von Jaffé,<sup>3</sup> Klobukowski und Nölting<sup>4</sup> die Rufigallussäure als ein Anthracenderivat erkannt und von Klobukowski<sup>5</sup> dieselbe als Hexaoxyanthrachinon bestimmt. Mit der erkannten Constitution der Rufigallussäure wurde aber die Bildung eines Körpers von der Structur des Oxychinons ziemlich unwahrscheinlich, und es erschien daher die Wiederholung der Malin'schen Arbeit geboten.

Ich folgte anfangs genau den Angaben Malin's und verschmolz Rufigallussäure in Partien von 5—6 Grm. mit der dreifachen Menge Ätzkali. Dabei machte ich jedoch die unliebsame Beobachtung, dass beim Eintreten der Reaction die Temperatur der Schmelze so steigt, dass häufig ein Verglimmen derselben eintritt. Ich überzeugte mich jedoch bald, dass bei Anwendung der sechsfachen Menge Ätzkali dieser Übelstand nicht nur ver-

---

<sup>1</sup> Ann. d. Ch. 141. p. 345.

<sup>2</sup> Lehrbuch d. org. Ch. III. p. 157.

<sup>3</sup> Berl. Br. III. 694.

<sup>4</sup> Ibid. VIII. 931.

<sup>5</sup> Ibid. X. 880.

mieden wird, sondern dass man auch unter diesen Umständen grössere Quantitäten von Rufigallussäure auf einmal verarbeiten kann und eine namhafte Zeitersparniss erzielt. Ich blieb zuletzt bei folgendem Verfahren stehen.

30 Grm. Rufigallussäure wurden nach und nach in die sechsfache Menge geschmolzenen Ätzkalis eingetragen. Die anfangs fast schwarzgrün gefärbte Schmelze beginnt nach wenigen Minuten unter lebhaftem Schäumen in ein liches Braun überzugehen, und sich in eine feinblasige Masse zu verwandeln, die nach einiger Zeit einzusinken beginnt. Ich unterbrach dann die Schmelze und trug den erkalteten braungefärbten Schmelzkuchen in verdünnte Schwefelsäure ein. Es resultirte eine dunkelrothbraun gefärbte Lösung, die zur Entfernung sehr geringer Mengen kohligter Ausscheidungen filtrirt wurde. Eine bis zu 25 Perc. gehende Ausscheidung humusartiger Materien, wie Malin<sup>1</sup> beschreibt, beobachtete ich nie. Das erkaltete Filtrat wurde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Äthers einen lichtgelb gefärbten syrupösen Rückstand, der nach einigen Tagen unter starkem Nachdunkeln krystallinisch erstarrt war. Mit kaltem Wasser behandelt, löste sich derselbe mit dunkelbrauner Farbe und unter Abscheidung eines nahezu unlöslichen krystallinischen Pulvers. Mit der Bunsen'schen Pumpe wurde der krystallinische Körper (*A*) von der dunkelbraun gefärbten Mutterlauge (*B*) getrennt.

Der mit (*A*) bezeichnete krystallinische Körper, das Oxichinon Malin's, wurde in verdünntem Alkohol gelöst und durch fractionirtes Fällen mit Bleiacetat gereinigt. Der zuerst herausfallende Niederschlag von fast schwarzgrüner Farbe wurde abfiltrirt, und das nun lichtweingelb gefärbte Filtrat vollkommen ausgefällt. Der canariengelbe Bleiniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelblei mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb ein schwach braun gefärbter Rückstand, der in alkoholischer Lösung mit Thierkohle wiederholt behandelt, nach Zusatz von etwas heissem Wasser langsam in feinen Nadeln krystallisirte. Von der Mutterlauge getrennt, stellen dieselben eine röthlich-

<sup>1</sup> L. c.

braune, aus verfilzten Nadeln bestehende Krystallmasse dar. In kaltem Wasser ist dieser Körper äusserst schwer löslich, etwas mehr in heissem, leicht löslich dagegen in Alkohol, Äther und Benzol. Er lässt sich weder destilliren, noch sublimiren. Die Bestimmung des Schmelzpunktes ist unmöglich, da derselbe bei 230° sich dunkelbraun zu färben beginnt und ohne zu schmelzen verkohlt.

Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer und gibt mit Eisenchlorid eine rein dunkelkornblumenblaue, sehr empfindliche Farbenreaction, während Malin unter diesen Umständen für sein Oxychinon eine violette angibt. Die blaue Farbe verblasst nach kurzer Zeit (1—2 Minuten) geht in Blaugrün über, und dann auf Zusatz von wenig kohlensaurem Natron in ein lebhaftes Roth. Die übrigen Eigenschaften fand ich übereinstimmend mit den von Malin beschriebenen.

Die Analysen lieferten Zahlen, die für Kohlenstoff etwas höher lagen als diejenigen, welche von Malin für das Oxychinon gefunden wurden.

1. 0·2800 Grm. bei 150° getrockneter Substanz gaben  
0·5975 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·093 Grm. H<sub>2</sub>O
2. 0·2860 Grm. bei 150° getrockneter Substanz gaben  
0·6100 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·094 Grm. H<sub>2</sub>O
3. 0·1865 Grm. bei 150° getrockneter Substanz gaben  
0·4050 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·061 Grm. H<sub>2</sub>O

|       | 1     | 2     | 3     | Malin im<br>Mittel | Berechnet für<br>C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> |
|-------|-------|-------|-------|--------------------|---------------------------------------------------------------|
| C.... | 58·19 | 58·16 | 59·22 | 57·52              | 58·06                                                         |
| H.... | 3·69  | 3·65  | 3·63  | 3·57               | 3·23                                                          |

Der Körper war offenbar noch nicht vollkommen rein.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren und namentlich durch Behandeln einer ätherischen Lösung desselben mit Thierkohle gelang es, denselben vollkommen weiss zu erhalten.

Die Analyse des so gereinigten Körpers gab nun folgende Zahlen.

1. 0·275 Grm. bei 150° getrockneter Substanz gaben  
0·604 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·0916 Grm. H<sub>2</sub>O

2. 0·1975 Grm. bei 150° getrockneter Substanz gaben  
0·433 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·0665 Grm. H<sub>2</sub>O

| 1               | 2     | Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O <sub>11</sub> |
|-----------------|-------|---------------------------------------------------------------|
| C . . . . 59·83 | 59·84 | 59·75                                                         |
| H . . . . 3·73  | 3·74  | 3·74                                                          |

Der lufttrockene Körper gab bei 150° getrocknet 12·89 Perc. Krystallwasser ab. Für C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>11</sub>+4H<sub>2</sub>O berechnet sich 12·99 Perc. H<sub>2</sub>O.

Um nun über die Constitution dieses Körpers einigen Aufschluss zu erhalten, wurde derselbe der Zinkstaubreaction unterworfen. Mit der 20fachen Menge Zinkstaub gemengt und in einem Strom Wasserstoffgas erhitzt, erhielt ich einen Kohlenwasserstoff, der die bekannten Eigenschaften des Diphenyls zeigte. Der Schmelzpunkt des sublimirten Kohlenwasserstoffs lag bei 71·8.

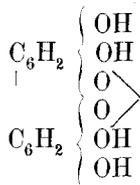
Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·2044 Grm. gaben 0·6992 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·123 Grm. H<sub>2</sub>O

|                 | Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> |
|-----------------|-----------------------------------------------|
| C . . . . 93·29 | 93·51                                         |
| H . . . . 6·68  | 6·49                                          |

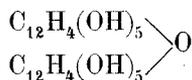
Die Ausbeute an Diphenyl ist eine der theoretischen sehr nahe kommende.

Die von Malin und anfänglich auch von mir für den noch nicht ganz reinen Körper gefundenen Zahlen liessen sich im Zusammenhange mit der Thatsache, dass derselbe ein Diphenyl-derivat sei, am ehesten einer Formel C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (der doppelten des Oxychinons) anpassen, die etwa



zu schreiben gewesen wäre. Aber die Zahlen für die ganz reine Substanz gestatteten diese einfachere Formel nicht, und führten

unzweifelhaft zu der oben gegebenen, die demnach als ein ätherartiges Derivat des Hexaoxydiphenyls aufzufassen ist.



Der Körper ist ziemlich beständig. Längeres Schmelzen mit Kalihydrat lässt ihn ganz unverändert. Eine Anzahl von Versuchen, die noch unter der Voraussetzung der Richtigkeit der einfacheren Formel ausgeführt wurden, und die Darstellung eines Hexaoxydiphenyls durch Addition von Wasserstoff oder eines Cedrirets durch Methylierung bezweckten, ergaben sämtlich ein negatives Resultat. Bei stundenlangem Kochen mit Zink und Schwefelsäure bleibt er ganz unangegriffen. Mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor in Röhren auf 180° erhitzt, verwandelt er sich in eine gelbe, amorphe, in allen Lösungsmitteln ausser Jodwasserstoffsäure unlösliche Substanz. Leider konnte davon nicht so viel gesammelt werden, um seine Natur zu constatiren. Längeres Einleiten von schwefliger Säure in eine alkoholische Lösung desselben ist ohne jegliche Wirkung.

Unter dem Einflusse von Kalihydrat und Jodmethyl in den berechneten Mengenverhältnissen bei 180° erhitzt, wird er zu einer braunen, amorphen, firnissartigen Masse.

Die mit (*B*) bezeichnete Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt, mit sehr wenig Bleiacetat versetzt, der schwarzgrüne Bleiniederschlag abfiltrirt und das schwach gelb gefärbte Filtrat mit Bleiacetat ausgefällt. Da ich die Beobachtung gemacht hatte, dass die freiwerdende Essigsäure grosse Mengen des Bleiniederschlages auflöst, so wurde dieselbe mit verdünntem Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction abgestumpft. Ich erhielt so einen lichtgelb gefärbten voluminösen Niederschlag (*a*), der abfiltrirt und gut ausgewaschen wurde. Das Filtrat war wasserhell und gab mit ammoniakalischem Bleiacetat versetzt, einen reichlichen, blendend weissen, flockigen Niederschlag (*b*), der gleichfalls abfiltrirt und mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen wurde.

Der oben mit (b) bezeichnete Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und das Filtrat vom Schwefelblei nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Äthers einen lichtbraun gefärbten krystallinischen Rückstand, der mit Eisenchlorid die prachtvolle violette Färbung der Salicylsäure zeigte. Da nun bekanntlich Salicylsäure mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so wurde die erhaltene Krystallmasse in Wasser aufgenommen und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, und der nach dem Verjagen des Äthers bleibende Rückstand durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Ich erhielt so weisse, feine Nadeln, die nach Schmelzpunkt, Eisenchloridreaction, Löslichkeit in Chloroform und Sublimationsart Salicylsäure sein mussten, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

|                 |                           |
|-----------------|---------------------------|
|                 | Berechnet für $C_7H_6O_3$ |
| C . . . . 61·03 | 60·87                     |
| H . . . . 4·57  | 4·35                      |

Die Hauptmenge der Krystallmasse war jedoch mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und wurde aus der wässrigen Lösung durch Entfärbung mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren von einer sehr kleinen Menge zurückgebliebener Salicylsäure getrennt. Ich erhielt so eine in feinen Warzen krystallisirende Säure die mit Eisenchlorid keine Färbung gab, unzersetzt sublimirte, bei 197° schmolz und einen süssen Geschmack zeigte. Diese Eigenschaften stimmen vollkommen mit den für (Meta) Oxybenzoësäure angegebenen überein. Die Säure enthielt kein Krystallwasser. Die Analyse gab folgende Zahlen:

|                 |                           |
|-----------------|---------------------------|
|                 | Berechnet für $C_7H_6O_3$ |
| C . . . . 61·17 | 60·87                     |
| H . . . . 4·52  | 4·35                      |

Die trockene Säure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, gab beim Verdünnen mit Wasser die charakteristische grüne Fällung der gemischten Anthraflavone.

Der mit (a) bezeichnete Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und das röthlichgelbe Filtrat, vom Schwefelblei nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Äthers eine dunkelgefärbte Krystallmasse. Alle Versuche, dieselbe durch Thierkohle und häufiges Umkrystallisiren zu reinigen, scheiterten. Dieselbe wurde daher in Wasser aufgenommen, mit kohlensaurem Barium abgesättigt, und die tief braunroth gefärbte Lösung so lange mit Äther ausgeschüttelt, als derselbe noch etwas aufnahm. Die ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Verjagen des Äthers eine firnissartige braune Schmiere, zu einer weiteren Untersuchung nicht einladend. Diese braune, amorphe Masse kann wohl als Zersetzungsproduct von geringen Mengen noch in den Mutterlaugen enthaltenen Äthers des Hexaoxydiphenyls aufgefasst werden, dessen Anwesenheit in derselben manchmal auch direct nachgewiesen werden konnte. Der zu Anfang bei den oben beschriebenen Bleifällungen entstehende schwarzgrüne Niederschlag enthält ebenfalls neben schmierigen Zersetzungsproducten noch unreinen Äther. Das vom Äther nicht gelöste Bariumsalz wurde mit Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat vom Bariumsulfat nun neuerdings mit Äther ausgeschüttelt. Nun erhielt ich aus den ätherischen Auszügen einen schwach bräunlich gefärbten Rückstand, der in siedend heissem Wasser aufgenommen und mit Thierkohle versetzt nach längerem Kochen ein wasserhelles Filtrat gab, das nach dem Erkalten eine blendend weisse Krystallisation absetzte. Schon das äussere Ansehen zeigte, dass hier ein Gemenge vorlag. Versuche, dasselbe durch verschiedene Lösungsmittel zu trennen, misslangen, und nur ein fortgesetztes fractionirtes Umkrystallisiren aus Wasser, führte zum Ziele. Es gelang mir so, das Gemenge in zwei Körper zu trennen, von denen der eine, in weitaus überwiegender Menge vorhandene, in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirte, der zweite, nur in sehr geringer Menge auftretende, ein krystallinisches Pulver darstellte. Beide waren Säuren und wie die Analyse zeigte Oxyptalsäuren.

In Nadeln krystallisirende Säure: Dieselbe ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem, sowie in Äther, Alkohol und Benzol leicht löslich. Sie wird durch Eisenchlorid

schwach gelblich gefärbt und schmilzt constant bei  $287.5^{\circ}$  C. (uncorr.), wobei sie sich dunkel färbt. Sie krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, die bei  $100^{\circ}$  ausgetrieben werden.

Die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

0.2572 Grm. Substanz 0.497 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0.078 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$

|                 | Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5$ |
|-----------------|------------------------------------------------|
| C . . . . 52.69 | 52.74                                          |
| H . . . . 3.36  | 3.29                                           |

0.1863 Grm. lufttrockener Substanz verloren 0.0305 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$

|                                    | Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| $\text{H}_2\text{O}$ . . . . 16.37 | 16.51                                                                |

Neutrales Bariumsalz durch Absättigen der heissen wässerigen Lösung der Säure mit Bariumcarbonat erhalten. Es krystallisirt in wetzsteinförmigen mikroskopischen Nadeln, ist, einmal krystallisirt, sehr schwer löslich und enthält 3 Mol. Krystallwasser, welche dasselbe erst bei  $200^{\circ}$  abgibt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.2741 Grm. bei  $200^{\circ}$  getrockneter Substanz gaben 0.2013  $\text{BaSO}_4$

|                  | Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_4\text{BaO}_5$ |
|------------------|--------------------------------------------------|
| Ba . . . . 43.16 | 43.21                                            |

0.3208 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei  $200^{\circ}$   
0.0467 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$

|                                    | Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_4\text{BaO}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ |
|------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| $\text{H}_2\text{O}$ . . . . 14.55 | 14.55                                                                  |

Basisches Kupfersalz durch Ausfällen der wässerigen Lösung des neutralen Ammonsalzes mit essigsäurem Kupfer als grünes, vollkommen unlösliches Krystallpulver erhalten. Dasselbe enthält 2 Mol. Krystallwasser, die es erst bei  $200^{\circ}$  abgibt.

0·2724 Grm. bei 200° getrockneter Substanz gaben 0·1179 CuO

$$\text{Cu} \dots 34 \cdot 55 \quad \underbrace{\text{Berechnet für } \text{C}_8\text{H}_3\text{Cu}_3\text{O}_5 \text{ } ^1}$$

0·3084 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 200° 0·036 Grm. H<sub>2</sub>O

$$\text{H}_2\text{O} \dots 11 \cdot 67 \quad \underbrace{\text{Berechnet für } \text{C}_8\text{H}_3\text{Cu}_3\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}}_{11 \cdot 61}$$

Di-Äthyläther durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, und in Form von monoklinen Prismen erhalten. Derselbe schmilzt in siedendem Wasser zu einem blassgelben schweren Öl und ist in demselben nur wenig löslich, leicht in Alkohol und Äther. Sein Schmelzpunkt liegt bei 104°.

0·2939 Grm. Substanz gaben 0·650 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·1553 Grm. H<sub>2</sub>O

$$\begin{array}{r} \text{C} \dots 60 \cdot 32 \\ \text{H} \dots 5 \cdot 87 \end{array} \quad \underbrace{\text{Berechnet für } \text{C}_8\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_5}_{\begin{array}{r} 60 \cdot 50 \\ 5 \cdot 88 \end{array}}$$

Nach den mitgetheilten Eigenschaften musste ich die Säure für eine neue, noch unbekannte Oxyphthalsäure halten. Als die Abhandlung schon geschrieben war, erschien die Mittheilung von Heine<sup>2</sup> und gleich darauf jene von Lönnies,<sup>3</sup> und die angeführten Daten lassen keinen Zweifel, dass meine Säure mit der dort beschriebenen  $\gamma$ -Oxyisophthalsäure identisch sei.

Die zweite in geringerer Menge erhaltene pulverförmige Säure ist, wenn einmal von der  $\gamma$ -Oxyisophthalsäure getrennt, in Wasser ausserordentlich schwer löslich, leicht in Alkohol und Äther. Ihre wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Farbenreaction. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da dieselbe sich bei 310° dunkelbraun färbte, ohne zu schmelzen. Die Säure ist krystallwasserfrei. Die Analyse gab Zahlen, die gleichfalls für eine Oxyphthalsäure stimmen.

<sup>1</sup> cu=31·7.

<sup>2</sup> Berl. Br. XIII. p. 491.

<sup>3</sup> Ibid. XIII. p. 703.

0·2725 Grm. Substanz gaben 0·528 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·083 Grm. H<sub>2</sub>O

|                   | Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> |
|-------------------|------------------------------------------------------------|
| C . . . . . 52·84 | 52·74                                                      |
| H . . . . . 3·38  | 3·29                                                       |

Eine genaue Vergleichung der Eigenschaften dieser Oxyphthalsäure mit denen der Oxyterephthalsäure (aus Thymol), die Herr Prof. Barth die Güte hatte mir zur Verfügung zu stellen, ergab die vollständige Übereinstimmung mit derselben. Die Oxyterephthalsäure tritt jedoch in so geringer Menge auf, dass dieselbe wohl als ein secundäres Product aufzufassen ist, und dies um so mehr, als Hein<sup>1</sup> durch längeres Schmelzen von  $\gamma$ -Oxyisophthalsäure mit Kalihydrat ein Säuregemisch von unveränderter  $\gamma$ -Oxyisophthalsäure und einer sehr schwer in Wasser löslichen Oxyphthalsäure erhielt, die mit Eisenchlorid eine kirschrothe Farbenreaction gab. Er liess es jedoch unentschieden, ob dieselbe ( $\alpha$ ) Oxyisophthalsäure oder Oxyterephthalsäure sei.

Die Art der Gewinnung der beiden genannten Säuren durch Bleifällung betreffend, möchte ich noch erwähnen, dass jede für sich in mässig concentrirter wässriger Lösung durch Bleiacetat kaum gefällt wird. Concentrirte Lösungen des Säuregemisches, das in Wasser überhaupt löslicher ist, als die einzelnen Verbindungen für sich, zeigen allerdings ziemlich starke Fällung durch das genannte Reagens, aber bei weitem nicht quantitative, deshalb musste auch der Überschuss der freiwerdenden Essigsäure bis auf ein Geringes mit Ammoniak abgestumpft werden (s. o.).

Der anfangs zu nieder gefundene Kohlenstoffgehalt des Hexaoxydiphenyläthers und die violette Eisenchloridreaction Malin's haben sicherlich ihren Grund in Beimengungen dieser so schwer löslichen Säuren.

Was die Mengenverhältnisse der verschiedenen Reactionproducte betrifft, so ist die Ausbeute an gemischter Rohkrystallisation 30—35 Perc. der angewendeten Rufgallussäure. Salicylsäure und Oxyterephthalsäure treten relativ nur in verschwindend kleinen Mengen auf, die übrigen drei Körper sind in annähernd gleich grossen Quantitäten im Ätherauszuge enthalten.

<sup>1</sup> L. c.

Betrachten wir die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate, so erscheinen dieselben in mancher Beziehung auffällig. Wohl hat man beim Verschmelzen mit Ätzkali aus verschiedenen ähnlich constituirten Anthracenderivaten aromatische Säuren und auch höher hydroxyilirte Anthrachinon-Abkömmlinge erhalten. So resultiren aus Anthrachinon: Benzoësäure und Alizarin, aus den isomeren Anthraflavonen Paraoxybenzoësäure und zwei Trioxyanthrachinone, aus Oxyanthrachinon: Alizarin, aus den Isomeren Anthraruffin und Chrysazin identische Trioxyproducte, während daneben Salicylsäure und (Meta-) Oxybenzoësäure gebildet wird, aus Alizarin: Benzoësäure und Protocatechusäure. Niemals aber wurde das Auftreten von zweibasischen Säuren beobachtet und ebenso wenig das Auftreten eines Diphenylderivats. Die Reaction des schmelzenden Kalis auf Rufigallussäure scheint daher besonders in letzterer Hinsicht merkwürdig, weil sich die Entstehung von zweibasischen Säuren der Meta- und Parareihe, sowie der Übergang eines Anthracenabkömmlings in einen Körper der Diphenylreihe auf einfache Weise nicht erklären lässt. Auch die Bildung der beiden Oxybenzoësäuren ist bemerkenswerth, da dieselbe nur einem Reductionsprocess zugeschrieben werden kann. In allen diesen Beziehungen wäre das Studium der genannten Reaction an anderen Oxyanthrachinonen, namentlich solchen, die durch Condensation entstanden sind, sicherlich von Interesse.

---