Ueber die Zersetzung einiger Verbindungen aus der aromatischen Reihe durch chlorsaures Kalium und Salzsäure;

von Dr. *Josef Schreder.*

(Eingelaufen den 21. April 1875.)

Bei der Darstellung von Chloranil aus Phenol nach der vortrefflichen Methode von Stenhouse*) wurde im hiesigen Laboratorium die Beobachtung gemacht, daß sich in der Flüssigkeit, aus welcher sich die gechlorten Chinone ausgeschieden hatten, noch einige secundäre Zersetzungsproducte in nicht unbeträchtlicher Menge befinden, welche diesen Flüssigkeiten durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden können.

Herr Professor Hlasiwetz veranlaßte mich, dieselben einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, und die Reaction selbst noch auf einige andere Verbindungen aus der Reihe des Phenols auszudehnen. In diesem Sinne wurden besonders noch mit der Gallussäure und der Salicylsäure Versuche unternommen, über deren wie ich glaube nicht uninteressantes Ergebniss ich mir erlaube im Folgenden Bericht zu erstatten.

Da die Eigenthümlichkeiten dieser Zersetzung bei der Gallussäure am leichtesten zu verfolgen sind, so will ich mit dieser Säure den Anfang machen.

Gallussäure. -- Wenn man 3 Theile chlorsaures Kalium und 1 Theil Gallussäure in 70 Theilen Wasser von 90° C. auflöst und in diese in einer geräumigen Schale befindliche Lösung allmähig 14 Theile käuflicher Salzsäure einträgt, so färbt sich zunächst die Flüssigkeit dunkelrothbraun, und gleich

*) Diese Annalen, Supplbd. 6, 208.

darauf tritt eine stürmische, schnell verlaufende Reaction ein, in Folge deren sich die Flüssigkeit unter fortwährender Entwicklung von Kohlensäure bis zum Lichtweingelben entfärbt. Nur wenn man die Salzsäure zu rasch einträgt, bemerkt man hierbei das Auftreten von freiem Chlor. Niemals entstehen auch Chloranil, oder gechlorte Chinone überhaupt. Nach der Reaction, zu der zweckmäfsig nicht mehr als 100 Grm. Gallussäure auf einmal verwendet werden, riecht die ganz klare Flüssigkeit schwach nach chloriger Säure.

Nach älteren Beobachtungen von Proust und Wackenroder *) wird die Gallussäure durch Chlor völlig zerstört. Später (1859) zählte Städeler **) die Gallussäure unter den ziemlich zahlreichen Verbindungen auf, welche mit chloresaurem Kalium und Salzsäure das mit Wasserdämpfen flüchtige Pentachloraceton liefern. Man überzeugt sich aber leicht, dass die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltene Flüssigkeit an Aether mindestens 60 pC. eines Zersetzungsproductes abgibt, welches nach dem Abdestilliren des Aethers als dicker klarer bräunlichgelber Syrup zurückbleibt. Hatte man diesen auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die letzten Aethermengen verjagt sind und ein stark zu Thränen reizender Dampf auftritt, der wohl zum Theil von Pentachloraceton herrührt, so stellt sich nach etwa 12 Stunden in der unter einer Glocke hingestellten Schale die Bildung von nadelförmigen Krystallen ein, die bis zum salbenartigen Festwerden der Masse fortschreitet.

Die Trennung dieser ausserordentlich leichtlöslichen Krystalle von den dicken Mutterlaugen ist mit der schwierigste Theil der Operation, die überhaupt nur gut gelingt, wenn man mit grossen Mengen Substanz arbeitet. (Ich habe zu-

*) Gmelin, Bd. 6, 314.

**) Diese Annalen 111, 293.

letzt immer wenigstens 500 Grm. Gallussäure in Arbeit genommen.)

Am Besten gelangt man noch so zum Ziele, daß man die zähe Krystallmasse mit ganz wenig Wasser durchrührt, in kleinen Portionen auf einer Bunsen'schen Pumpe so viel als möglich absaugt, und dann noch den Rückstand in ein Tuch schlägt und zwischen Papier in einer Schraubenpresse tüchtig abpresst. Die abgesaugten braunen Mutterlaugen, aus denen sich bisweilen noch ein kleiner Theil derselben Krystalle abscheidet, bewahrt man auf.

Die rohe Krystallmasse konnte nun durch Auflösen in der kleinsten Menge Wassers und Entfärben mit Kohle ohne Schwierigkeit umkrystallisirt und in völlig farblosen langen flachen Nadeln erhalten werden. So beträchtlich aber auch die Menge dieser so entstandenen Rohsubstanz ist, so gelang es mir doch nicht mehr als etwa 5 pC. von der angewendeten Gallussäure in ganz reinem Zustande zu isoliren. Die reinen Krystalle reagiren und schmecken sehr stark sauer, lösen sich mit größter Leichtigkeit nicht nur in Wasser, Weingeist und Aether, sondern auch in Schwefelkohlenstoff, Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen. Sie schmelzen zwischen 100 und 102° C., sind sublimirbar und schon im Vacuum etwas flüchtig. Sie sind auch ohne viel Verlust aus einer Retorte destillirbar. Sie enthalten eine große Menge Chlor und ihre Analyse führte zu folgenden Zahlen :

C	16,82	16,71	17,88
H	1,32	1,71	1,64
Cl	50,48	—	—

Diese Procentgehalte lassen sich durch die Formel $C_5H_3Cl_3O_4$ ausdrücken, welche verlangt :

C	17,18
H	1,43
Cl	50,83

Die Verbindung, welche mit Leichtigkeit die Carbonate zersetzt, giebt doch nur mit wenigen Basen gut charakterisirte Salze. Von Ammoniak, den ätzenden und kohlen sauren Alkalien, dann auch von den alkalischen Erden wird sie in gleich zu beschreibender Weise vollständig zersetzt. Fehling'sche Kupferlösung sowie auch eine Lösung von Silber salpeter wird rasch reducirt, aus der letzteren scheidet sich überdies AgCl ab. Nur bei Anwendung der Carbonate des Calciums und Baryums gelang es, krystallisirte Salze zu erhalten, die zur Feststellung der Formel benutzt werden konnten. Zu ihrer Darstellung wurde in eine erhitzte nicht zu concentrirte Lösung der Säure ein dünner Schlamm der kohlen sauren Erden eingetragen, bis eben eine Spur derselben ungelöst blieb, dann rasch heiß filtrirt und unter der Luftpumpe eingedampft. Die Salze scheiden sich bei angemessener Concentration in meist büschelförmig gruppirten Nadeln aus. Sie enthalten kein Krystallwasser. Sie lösen sich nicht schwierig wieder in Wasser auf und werden beim Kochen der Lösung zersetzt. Gefunden wurde für das *Baryumsalz* :

C	12,68
H	0,86
Cl	38,12
Ba	25,16

Die Formel $(\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_4)_2\text{Ba}$ verlangt

C	12,99
H	0,72
Cl	38,44
Ba	24,72

Das *Calciumsalz* enthielt 8,97 pC. Calcium; berechnet ist für $(\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_4)_2\text{Ca}$ 8,75 pC. Calcium.

Dafs man es hier mit einer gechlorten Säure zu thun hat, die nicht mehr der aromatischen Reihe angehört, ist von vornherein klar. Sucht man sie als Chlorderivat einer schon be-

kannten Verbindung aufzufassen, so hat man vorausgesetzt, daß ihre Formel kein Multiplum der angegebenen ist, wie es scheint nur die Wahl sie entweder als :

zu betrachten. Gegen beide Formeln, von denen die erstere die einer Trichlorglycerinsäure wäre, wird man indessen Bedenken erheben können. Eine räumliche Lagerung des Chlors neben Hydroxylgruppen, wie in der ersteren Formel vorkommt, entspricht bis jetzt nicht der Erfahrung und würde auch aus theoretischen Gründen nicht zulässig sein. Anderentheils halten auch noch viele Chemiker an der Annahme fest, daß mit Einem Kohlenstoffatom mehrere Hydroxylgruppen nicht verbunden sein können, wie die zweite Formel verlangt. Gleichwohl ist die letztere Frage endgültig bisher nicht entschieden, und wenn ich nichtsdestoweniger diese letztere Formel annehme, so geschieht es auf Grund der ganz glatten und quantitativen Spaltung in *Chloroform* und *Oxalsäure*, welche meine Säure erfährt, wenn man sie besonders mit ätzenden Alkalien zusammenbringt.

Schon in der Kälte trübt sich eine etwas concentrirte Lösung der Säure, wenn man Kalilauge oder Aetzammoniak hinzutröpfelt, von ausgeschiedenem Chloroform, welches leicht abzutreiben und an seinen Eigenschaften zu erkennen ist, und ebenso läßt sich die bei den Basen verbleibende Oxalsäure leicht finden und identificiren.

Diese Spaltung erfolgt also genau so wie beim Chloral, der Trichloressigsäure u. a., und sie läßt sich für die *Isotrichlorglycerinsäure*, so will ich die Verbindung nennen, ausdrücken durch :

Eine quantitative Bestimmung der gebildeten Oxalsäure bestätigte die Richtigkeit der angegebenen Gleichung. Ich erhielt bei Anwendung von 0,782 Grm. Isotrichlorglycerinsäure nach dem Kochen mit verdünnter Kalilauge, genauem Absättigen mit Essigsäure und Fällen mit Chlorcalcium 43,36 pC. Oxalsäure, die Rechnung verlangt 42,95.

Einen weiteren nicht unwichtigen Beweis für die gegebene Formel wird man in dem Producte der Reduction dieser gechlorten Säure mit Zinn und Salzsäure sehen können. Unter diesen Umständen entsteht nämlich aus ihr *Aethylidenmilchsäure*. Kocht man die gechlorte Säure in einem Kolben mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorid, so wird die Flüssigkeit anfänglich braunroth, verfärbt sich im Verlaufe des Kochens immer mehr und wird endlich farblos. Nach dem Verdünnen und Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats bis zum Fortgehen aller Salzsäure hinterbleibt ein nahezu farbloser, sehr saurer, in Aether löslicher Syrup, der mit Kalk abgesättigt das aus zu Warzen vereinigten Nadeln bestehende, in heißem Wasser und Weingeist lösliche Salz dieser Säure gab, für welches bei der Analyse die entsprechende Formel: $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ca}$ mit dem bekannten Wassergehalte $5 \text{ H}_2\text{O}$ gefunden wurde:

$(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ca}$		Gefunden	
C	33,02	32,79	—
H	4,59	4,88	—
Ca	18,35	18,40	18,34

Der Formel $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ca} + 5 \text{ H}_2\text{O}$ entsprechen 29,22 pC. Krystallwasser, gefunden wurde 29,19 pC.

Demnach hat man folgenden Vorgang:

Ich habe angeführt, daß bei den Löslichkeitsverhältnissen und dem übrigen Verhalten der Isotrichlorglycerinsäure es nicht gelingt, mehr als nur einen kleinen Theil derselben von den zähen dicken Mutterlaugen zu trennen und rein darzustellen, und ich habe in der Voraussetzung, daß diese Mutterlaugen vornehmlich nur dieses Product enthalten, mich bemüht, dieselben wenigstens zur Gewinnung von Zersetzungsproducten zu benutzen, welche über die Art des Vorganges noch einiges Licht zu verbreiten vermöchten. Die trockene Destillation der Mutterlaugen lieferte keine befriedigende Ausbeute an reinen Producten. Das Uebergehende besteht allerdings aus ziemlich reiner Isotrichlorglycerinsäure, allein unter Salzsäureentwicklung und Bildung uncondensirbarer Gase zersetzt sich der größte Theil, selbst wenn man die Destillation aus einer evacuirten Retorte vornimmt. Versuche, die wässerige Lösung der Mutterlaugen mit Silberoxyd umzusetzen, konnten nach dem beschriebenen Verhalten der Säure auch zu keinem Ziele führen, und ebenso war eine Behandlung mit Wasserstoff, der bei Gegenwart eines Alkali's entwickelt worden wäre, ausgeschlossen. Dagegen war die Einwirkung des Wasserstoffs zu untersuchen, der aus sauren Flüssigkeiten entbunden wird, und in der That fand ich, daß wenn man eine angemessen verdünnte Lösung der Mutterlaugen mit Salzsäure stark ansäuert und mit Zinnspänen unter Zusatz einiger Tropfen einer Platinchloridlösung kochen läßt, bis die früher tief dunkelbraune Flüssigkeit dunkel weingelb geworden ist, man ein neues, gut krystallisirendes Umsetzungsproduct erhält.

Dieses selbst, welches noch chlorhaltig ist, muß indessen nur als Zwischenproduct einer gänzlichen Entchlorung be-

trachtet werden, welche man herbeiführen kann, wenn die Behandlung mit Zinn und Salzsäure bis zur völligen Entfärbung der Flüssigkeit fortgesetzt wird. Unterbricht man die Einwirkung in jener ersten Periode, deren Eintreten sich allerdings nicht anders als durch die Farbe der Flüssigkeit abschätzen läßt (ein heftiger acroleinartiger Geruch tritt während der ganzen Dauer des Processes auf), fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff heraus und schüttelt das Filtrat vom Schwefelzinn mit Aether aus, so hinterläßt dieser beim Verdunsten einen nach einigen Tagen krystallisirenden syrupösen Rückstand (die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit A. wird aufbewahrt). Die neue von der Mutterlauge befreite Substanz läßt sich durch bloßes Umkrystallisiren in großen, meist sehr schön ausgebildeten, zu Drusen und Krusten vereinigten Krystallen erhalten, die nach einer Messung, die ich der Gefälligkeit des Herrn Professor Ditscheiner verdanke, folgende Verhältnisse zeigen :

Krystallsystem : prismatisch.

$a : b = 1 : 0,8794$.

Beobachtete Flächen :

001. 010. 110.

Spaltbar parallel 100.

Beobachtet	Berechnet
010 . 110 = 41°20'	—
110 . $\bar{1}10$ = 82°51'	82°40'
110 . $\bar{1}\bar{1}0$ = 97°10'	97°20'
110 . 100 = 48°30'	48°40'

Sie stellt eine zweite chlorhaltige Säure dar, deren Analyse zur Formel $C_5H_4Cl_2O_4$ führte. Dieselbe enthält kein Krystall-

wasser und die nach dem Trocknen im Wasserbade erhaltenen Zahlen waren :

$C_8H_5Cl_3O_4$		Gefunden	
C	30,15	30,27	30,29
H	2,01	2,28	2,25
Cl	35,67	35,40	—

Die Säure schmeckt und reagirt stark und rein sauer, löst sich ziemlich leicht schon in kaltem Wasser auf und zerfließt in Alkohol und Aether. Sie reducirt, ähnlich wie Isotrichloglycerinsäure, Kupfer- und Silbersalze, kann aber mit Alkalien ohne Zersetzung erhitzt werden. Zur Bestätigung der obigen Formel habe ich die Salze untersucht, welche nach dem Absättigen derselben mit kohlensaurem Baryum wie mit Aetzbaryt entstehen und die nicht identisch sind.

Saures Baryumsalz. — Durch vorsichtiges Sättigen der erhitzten Säurelösung mit $BaCO_3$, Filtriren und Verdunsten unter der Luftpumpe in der Form hübscher kleiner, zu Gruppen vereinigter Nadelchen erhalten. Es kann nicht weit über 100° ohne Zersetzung erhitzt werden. Nach dem Trocknen bei dieser Temperatur fand ich folgende Zahlen :

$(C_8H_5Cl_3O_4)_2Ba$		Gefunden	
C	22,51	22,20	—
H	1,12	1,18	—
Cl	26,64	26,16	—
Ba	25,70	26,48	26,15

Das lufttrockene Salz verlor beim Trocknen 4,56 pC. Wasser, was einem Gehalte von $1\frac{1}{2}$ Moleculen Krystallwasser entspricht. Berechnet ist 4,82 pC. Wasser.

Neutrales Baryumsalz. — Es bildet glänzende Blättchen, welche leicht entstehen, wenn man in eine nicht zu verdünnte Lösung der Säure so lange klare concentrirte, heifs bereitete Barytlösung tröpfelt, bis die saure Reaction verschwunden ist. Die bei 120° getrocknete Substanz enthielt :

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_2\text{BaO}_4$		Gefunden
C	17,96	17,54
H	0,59	0,91
Ba	41,01	40,87

Das beim Trocknen entwichene Krystallwasser beträgt 5,62 pC. Für 1 Mol. H_2O berechnet sich 5,11 pC.

Saures Calciumsalz. — Wie das entsprechende Baryumsalz dargestellt. Mikroskopische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln. Die gefundenen Zahlen beziehen sich auf die bei 100° getrocknete Substanz. Die Bestimmung des Krystallwassers ging verloren.

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_4)_2\text{Ca}$		Gefunden
C	27,52	27,37
H	1,37	1,61
Cl	32,56	32,78
Ca	9,17	8,81

Diese gechlorte Säure wird wohl nur als ein Derivat einer der vier Isomeren von der Formel $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ (Ita-, Citra-, Mesa- oder Paraconsäure) betrachtet werden können. An der Existenz solcher gechlorten Derivate dieser Säuren ist kaum zu zweifeln, wenn sie auch bisher durch directe Chlorung nicht erhalten werden konnten. Die untersuchte gechlorte Säure bezeugt ihre Zusammengehörigkeit mit den genannten Derivaten der Citronensäure auch noch dadurch, daß sie, mit Natriumamalgam in wässriger Lösung behandelt, Brenzweinsäure liefert, die bekanntlich aus den genannten Verbindungen so leicht entsteht. Sie läßt sich nach der Einwirkung des Amalgams aus der wieder angesäuerten Flüssigkeit mit Aether ausziehen und wurde in Krystallen vom Schmelzpunkte 103 bis 104° erhalten, deren Identität durch vergleichende Reactionen mit gewöhnlicher Brenzweinsäure leicht festzustellen war. Sollte die Entstehung auch dieser neuen gechlorten Säure aus Isotrichlorglycerin-

säure erklärt werden, so wäre es nach der folgenden Formel möglich :

Es sei bei dieser Gelegenheit daran erinnert, dafs Mol-denhauer*) die Glycerinsäure in Brenzweinsäure über-führen konnte.

Die vorhin mit A. bezeichnete Flüssigkeit, aus welcher die eben beschriebene chlorhaltige Säure mit Aether ausge-zogen wurde, enthält nun noch ein zweites chlorfreies Re-ductionproduct, aus der es in folgender Weise gewonnen werden kann. Man verjagt zunächst durch gelindes Ein-dampfen den größten Theil der freien Salzsäure, sättigt hier-auf mit kohlensaurem Calcium, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Alkohol. Es fällt, während das Chlorcalcium in Lösung bleibt, ein copiöser amorpher Niederschlag einer Calciumver-bindung heraus, welche man zuerst durch Pressen von der aufgesaugten Flüssigkeit befreit, dann wieder in Wasser auf-nimmt und durch Füllen mit Bleiessig in ein Bleisalz verwan-delt, welches schließhch mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Es ist gut, die ersten Mengen des herausfallenden Blei-salzes, welche das Färbende einschließen, zu entfernen, weil sonst die Reinigung der Verbindung sehr erschwert wird. Das vom Schwefelblei ablaufende Filtrat liefert bei angemesse-ner Concentration kleine solide wenig gefärbte Krystalle, die sich mit Thierkohle leicht vollkommen farblos herstellen lassen. Sie gehören einer ganz chlorfreien Säure an, welche ich ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften nach für *Tricarbalylsäure* halten muß, wenngleich das Calciumsalz, welches ich aus ihr durch Absättigen mit Calciumcarbonat gewann, krystallisirt war, während M. Simpson**) dasselbe

*) Diese Annalen 181, 323.

**) Dasselbst 136, 272.

als weißes amorphes Pulver beschreibt. Die freie Säure enthält kein Krystallwasser, ist in Nadeln sublimirbar und gab bei der Analyse folgende Zahlen :

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$		Gefunden	
C	40,90	40,52	40,42
H	4,54	4,89	5,02

Die Calciumverbindung, die während des Eindampfens, der mit CaCO_3 abgesättigten und filtrirten Säurelösung in Körnern und Krusten sich abschied, gab nach dem Trocknen bei 160°

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6)_2\text{Ca}$		Gefunden
Ca	25,75	25,46

Das lufttrockene Salz verlor beim Trocknen 14,07 pC. Wasser, was einem Gehalte von 4 Moleculen Krystallwasser entspricht. Berechnet ist 13,38 pC. Wasser.

Auch Simpson*) gab den Krystallwassergehalt seines Calciumsalzes mit 4 Moleculen an.

Bei der bekannten Beziehung, in welcher die Tricarballysäure zu den Säuren mit drei Kohlenstoff im Molecul steht, und seit Kölver in Claus' Laboratorium auch einen Uebergang des Dichlorglycids in Tricarballysäure nachgewiesen hat**), hat das Auftreten dieser Säure unter den hier angeführten Umständen und bei Gegenwart der beschriebenen anderen Verbindungen nichts gerade Auffälliges, wenn sich auch für ihre Entstehung nicht leicht eine beweisbare Gleichung aufstellen läßt.

Salicylsäure. Der Versuch, die Salicylsäure in ganz derselben Weise und nach denselben Mengenverhältnissen, die eben bei der Gallussäure angegeben wurden, zu zersetzen, lieferte eine röthlichgelbe Flüssigkeit, aus der sich ziemlich viele rothgelbe Krystalle A. ausschieden, die abfiltrirt.

*) A. A. O.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 360.

wurden und als ein Gemenge gechlorter Chinone und gechlorter Salicylsäure erkannt wurden. Durch Destillation des Gemisches mit Wasserdämpfen läßt sich das flüchtige Chlorchinon abtreiben und das in dem Rückstande von der Destillation gebliebene Trichlorchinon und Chloranil durch Kochen mit Kalilauge zerstören. Beim Absättigen der dadurch entstandenen rothbraunen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure fiel eine nadelförmige Rohkrystallisation heraus, aus welcher die reine Substanz dadurch gewonnen wurde, daß die heiße wässerige Lösung mit Thierkohle gekocht und diese hinterher mit Alkohol ausgezogen wurde. Es genügt dann den alkoholischen Auszug mit Wasser bis zur Trübung zu versetzen, um bald haarfeine, blendend weiße Nadeln zu erhalten, welche als Bichlorsalicylsäure erkannt wurden. Ihr Chlorgehalt wurde zu 34,14 pC. gefunden, während die Rechnung 34,29 pC. verlangt. Die Säure giebt noch die violette Eisenreaction der Salicylsäure und läßt sich durch Natriumamalgam in diese überführen. Die von der Rohkrystallisation A abfiltrirte Flüssigkeit gab an Aether noch viel darin Lösliches ab. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein dicklicher Syrup, der nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt, in welchem neben gechlorten Chinonen die Gegenwart einer ziemlichen Menge von Isotrichlorglycerinsäure schon durch das reiche Auftreten von Chloroform beim Erwärmen mit Kalilauge und die Gegenwart der Oxalsäure in dem Rückstande nachgewiesen werden konnte.

Phenol. — Die Flüssigkeit, aus welcher sich, wenn man nach dem Stenhouse'schen Verfahren der Darstellung des Chloranils aus Phenol arbeitet, die Hauptmasse der gechlorten Chinone abgeschieden hat, enthält gleichfalls noch eine ziemliche Menge mit Aether ausziehbarer Substanz, welche noch aus einem Reste gelöst gebliebener gechlorter Chinone und

Isotrichlorglycerinsäure besteht. Der Nachweis der letzteren wurde so geführt, wie bei der Salicylsäure.

Das Auftreten der Isotrichlorglycerinsäure unter den Producten der Einwirkung des chlorsauren Kaliums und der Salzsäure auf Gallussäure, Salicylsäure und Phenol steht offenbar im Zusammenhange mit der höchst interessanten, von Linnemann und v. Zotta beobachteten Thatsache, daß unter bestimmten Verhältnissen auch umgekehrt das Glycerin in Phenol übergehen kann*).

Wien, Laboratorium des Professors Hlasiwetz.

Ueber zweckmäßige Formen der Wasserluftpumpen;

von *Eduard Linnemann*.

(Eingelaufen den 31. März 1876.)

(Hierzu Tafel III.)

Man hat bis jetzt in chemischen und physikalischen Laboratorien drei Sorten hydraulischer Luftpumpen zur Erzeugung eines theilweisen oder bis auf die Tension des Wasserdampfes entleerten Vacuums im Gebrauch.

Bei der ältesten Sorte, der Sprengel-Bunsen'schen Pumpe, kommt im Wesentlichen das Gewicht einer schwach bewegten hängenden Wassersäule von geringem Querschnitte zur Geltung. Sollen derartige *Gewichtspumpen* das Vacuum

*) Diese Annalen Supplbd. 8, 254.