zur Bestimmung der Natur dieses Kohlenwasserstoffs benutzt, indem man allmählig Brom zu der abgekühlten Flüssigkeit zusetzte, bis diese durch etwas freies Brom eben eine Färbung annahm.

0,2010 Grm. des Kohlenwasserstoffs lieferten 0,5290 Bromür, was genau der Gleichung $C_7H_{14} + Br_2 = C_7H_{14}Br_2$ entspricht.

Das erhaltene Bromür bildet bei gewöhnlicher Temperatur einen halbdurchsichtigen festen Körper, der bei schwachem Erwärmen leicht schmilzt. Brom wirkt aber auf das Bromür derart ein, daß sich Bromwasserstoff entwickelt und eine ölige schwere Flüssigkeit gebildet wird.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Protocatechusäure, Gallussäure und Tannin; von J. Stenhouse *).

Einwirkung von Brom auf Protocatechusäure.

Barth hat gezeigt (diese Annalen **142**, 246), daß wenn Brom in der Kälte, und zwar im Ueberschuß, auf Protocatechusäure einwirkt, ein Aequivalent Wasserstoff durch Brom ersetzt wird und Monobromprotocatechusäure $C_7H_5BrO_4$ entsteht. Ich habe nun gefunden, daß wenn diese Bromprotocatechusäure, oder auch Protocatechusäure selbst mit einem Ueberschuß von Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt wird, die Reaction ganz anders verläuft; es

*) Als Separatabdruck vom Verfasser mitgetheilt. Eine vorläufige Notiz erschien über diesen Gegenstand in Chem. News **29**, 95.

werden Bromwasserstoffsäure und Kohlendioxyd entwickelt und es bildet sich Tetrabrombrenzcatechin:

Es ist wohl bekannt, daß die Protocatechusäure bei hoher Temperatur sich in Brenzcatechin und Kohlendioxyd spaltet, aber diese Reaction tritt nicht bei 100° ein. Die Gegenwart von Brom jedoch beschleunigt die Zersetzung der Säure, unter gleichzeitiger Bildung dieses bromreichen Products, des Tetrabrombrenzcatechins. Diese letztere Verbindung, auf diese Weise dargestellt, bildet lange seideglänzende Nadeln, und besitzt alle ihr von Hlasiwetz (diese Annalen **142**, 251) zugeschriebenen Eigenschaften. Das beste Lösungsmittel zum Umkrystallisiren derselben ist Essigsäure vom spec. Gewicht 1,050. Die bei 187° schmelzende Verbindung lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

- I. 0,229 Grm. Substanz gaben 0,406 AgBr.
 II. 0,329 Grm. Substanz gaben 0,580 AgBr.
 III. 0,267 Grm. Substanz gaben 0,165 CO₂ und 0,016 H₂O.

			I.	II.	III.
C ₆	72	16,90	—	—	16,86
H ₄	2	0,47	—	—	0,66
Br ₄	320	75,12	75,44	75,01	—
O ₃	32	7,51	—	—	—
	<u>426</u>	<u>100,00</u>			

Obgleich die Einwirkung von Brom auf Protocatechusäure bei schwachem Erhitzen nicht weiter als bis zur Bildung von Bromprotocatechusäure geht, so bewirkt Bromjod unter gleichen Bedingungen eine weiter gehende Zersetzung, indem Brombrenzcatechin entsteht.

Darstellung der Protocatechusäure.

Von den vielen Materialien, aus denen man Protocatechusäure erhalten kann, ist das ostindische Kino weitaus das

beste und liefert dieselbe am leichtesten. Ein Theil Kino wird als feines Pulver in drei Theile schmelzendes Natronhydrat unter fortwährendem Umrühren des Gemenges allmählig eingetragen; am besten ist es, das feine Pulver auf die Oberfläche des bei schwacher Hitze flüssig gehaltenen Hydrats durch ein Sieb fallen zu lassen. Wenn das Gemenge eine helle orange-braune Farbe angenommen hat, wird es auf eine Stein- oder Eisenplatte ausgegossen. Nach dem Abkühlen wird der Kuchen zerbrochen, in 20 Theilen heissem Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Die dunkelbraune Lösung läßt man dann 24 Stunden stehen, es krystallisirt dann sehr viel schwefelsaures Natron aus; die Mutterlauge, welche die Protocatechusäure enthält, wird zur Entfernung einer geringen Menge theerartiger Materie filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird abgeschieden, der Aether abdestillirt und der dunkle syrupartige Rückstand scheidet beim Stehen Krystalle von Protocatechusäure ab. Durch Saugen entfernt man die Mutterlauge von den Krystallen, und man erhält die Säure durch zwei Krystallisationen aus heissem Wasser unter Zusatz von frisch gefälltem Schwefelblei, welches den braunen Farbstoff entfernt, ziemlich rein.

Wenn man Kino in heissem Wasser löst und die Lösung nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure eine Stunde lang kocht, so scheidet sich ein in Wasser unlösliches rothes Pulver (Kino-Roth) ab. Dieses, mit seinem vierfachen Gewicht Natronhydrat geschmolzen, liefert eine reinere Protocatechusäure als Kino selbst. Ein ähnliches rothes Pulver (Lärchen-Roth) erhält man beim Kochen von Lärchenrindenextract mit verdünnter Säure (Phil. Mag. **23**, 336), und auch dieses mit Alkalihydrat geschmolzen liefert Protocatechusäure. Das Extract selbst lieferte keine so guten Resultate. Die Menge

von Protocatechusäure, die man aus Catechu erhält, ist nur gering und die so erhaltene Säure ist schwer zu reinigen. Reines Catechin ist ein besseres Material, aber nicht besser als ostindisches Kino oder Lärchenroth.

Einwirkung von Brom auf Gallussäure und auf Tannin.

Da Gallussäure zum Pyrogallol in derselben Beziehung steht wie Protocatechusäure zum Brenzcatechin, konnte man erwarten, daß jene bei 100° mit Brom eine ähnliche Zersetzung erleiden würde, wie diese. Das Experiment hat diese Erwartung bestätigt. Bromwasserstoffsäure und Kohlendioxyd wurden entwickelt und es bildete sich Tribrompyrogallol:

Durch Einwirkung von Brom auf Gallussäure beim schwachen Erhitzen wird dieselbe in Dibromgallussäure ($\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_5$) verwandelt*), aber bei 100° wird die Säure bei Gegenwart von einem Ueberschuß von Brom derart zersetzt, daß Kohlendioxyd und Tribrompyrogallol entsteht. Wird Tannin in zugeschmolzenen Röhren mit einem Ueberschuß von käuflichem Brom auf 100° erhitzt, so werden große Mengen Bromwasserstoffsäure und Kohlendioxyd entwickelt, und das gebildete Product, nach Entfernung des Ueberschusses von Brom, ist der Hauptsache nach Brompyrogallol. Werden jedoch das Tannin und das Brom sorgfältig getrocknet, so ist die Reaction eine ganz andere: Bromwasserstoffsäure und etwas Kohlendioxyd werden zwar gebildet, aber das Product besteht aus einer dunkelbraunen amorphen Masse, gänzlich verschieden von den farblosen Krystallen des Brompyrogallols. Ich habe die Natur des Products von der Einwirkung des trockenen

*) Grimaux, Bull. soc. chim. [2] 7, 479.

Broms auf trockenes Tannin nicht untersucht, aber das Resultat bekräftigt sehr die Ansicht Schiff's (diese Annalen **170**, 43), daß Tannin nur Digallussäureanhydrid sei.

In der Ausführung des Versuchs mit nicht getrocknetem Tannin und käuflichem Brom, war die in diesen Substanzen vorhandene Menge Wasser genügend, das Tannin in Gallussäure zu verwandeln, welche dann unter Bildung von Brompyrogallol und Entwicklung von Kohlendioxyd zersetzt wurde.

Einwirkung von Chlor auf Protocatechusäure und Pyrogallol.

Wenn man Protocatechusäure in zugeschmolzenen Röhren mit einer gesättigten Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff auf 100° erhitzt, so entsteht eine chlorhaltige Verbindung, welche durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff gereinigt farblose Nadeln darstellt. Eine ähnliche Reaction geht bei der Behandlung von Pyrogallol mit einer Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff vor sich.

Ueber die Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser auf Brompyrogallol und Brombrenzcatechin ;

von *Demselben* *).

Einwirkung von Brom auf Brompyrogallol bei Gegenwart von Wasser.

Trockenes Brom ist auf trockenes Brompyrogallol, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als in zugeschmolzenen Röhren

*) Als Separatabdruck vom Verfasser mitgetheilt. Eine vorläufige Notiz über diesen Gegenstand ist in Chem. News **20**, 96 erschienen.