auf 100°, so erhält man Oxalsäure und Cetylen. Die Reaction geht also vor sich gemäß der Gleichung :

Erhitzt man das Cetenbromür mit essigsauerm Silber und krystallisirbarer Essigsäure auf 130 bis 140°, so bleibt nach Abscheidung des Bromsilbers und der freien Essigsäure eine halbflüssige Masse, welche nicht destillirt werden kann und welche vermuthlich die Essigsäure-Verbindung des gesuchten Glycols enthält. Mit festem Aetzkali erhitzt entwickelt sie Wasserstoff, und wenn man dann das Kali in Wasser löst und die Lösung mit Schwefelsäure versetzt, so bemerkt man den Geruch der unteren Glieder der Reihe der fetten Säure.

Ich habe auch versucht, die Masse, welche die vermuthete Essigsäure-Verbindung enthielt, mit alkoholischer Kalilösung zu behandeln, aber ich habe nach diesem Verfahren nur unreine, mehr oder weniger zersetzte Producte erhalten.

Diese Untersuchungen sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck.

Ueber einige Gerbsäuren.

III. Chinagerbsäure ;

von *O. Rembold.*

Die Chinagerbsäure, nach dem zuletzt von R. Schwarz*) angegebenen Verfahren bereitet, zerfällt in wässriger Lö-

*) Sitzungsber. d. Wiener Acad. VII, 249.

sung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht in Zucker und *Chinaroth*. Das letztere, welches sich als braunrothes Pulver abgeschieden hatte, wurde abfiltrirt, das Filtrat zuerst mit Barytwasser von der Schwefelsäure befreit, dann mit basisch - essigsaurem Blei das Fällbare entfernt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft. Aus der concentrirten Flüssigkeit fiel nun auf Zusatz von Alkohol eine Baryumverbindung des Zuckers als flockiger Niederschlag heraus, welche mit Alkohol gewaschen, zwischen Papier abgedrückt und auf Porcellan getrocknet, zu gummiartiger Masse wurde, die sich zu einem weissen Pulver zerreiben liefs.

Nach dem Trocknen bei 60° gab die Analyse :

0,3695 Grm. Substanz gaben 0,3523 Kohlensäure und 0,165 Wasser.

0,6823 Grm. Substanz gaben 0,2872 schwefelsaures Baryum.

Diese Zahlen nähern sich der nachstehenden Formel :

	$C_6H_{11}BaO_6 \cdot H_2O$	gefunden
C	27,1	28,2
H	4,9	5,0
Ba	25,8	24,6.

Der aus dieser Baryumverbindung durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedene Zucker erschien als gelblicher Syrup von Caramelgeruch, der sich in der Wärme dunkler färbte und die Reactionen des Traubenzuckers zeigte. Seine Menge war nicht unbeträchtlich.

Für das *Chinaroth* hat Schwarz verschiedene Zahlen gefunden :

	a.	b.
C	55,4	53,6
H	5,7	5,4.

- Durch freiwillige Zersetzung der Chinagerbsäure an der Luft.
- Durch Fällen des ammoniakalischen Auszugs der Rinde mit Salzsäure, Kochen der Fällung mit Kalkmilch, Ausziehen des Rückstands mit Salzsäure, Wiederlösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure.

Beide Präparate bei 100° getrocknet.

Das von mir durch Zersetzen der Chinagerbsäure mit Schwefelsäure erhaltene Product, gereinigt durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, gab, bei 130 bis 135° getrocknet bis das Gewicht constant blieb, folgende Resultate :

0,2873 Grm. Substanz gaben 0,6047 Kohlensäure und 0,1032 Wasser.

0,2775 " " " 0,5857 " " 0,0968 "

In 100 Theilen :

C	57,4	57,6
H	3,9	3,9.

Die Lösung des Chinaroths in sehr verdünntem Ammoniak wird von Chlorbaryum und Chlorcalcium gefällt.

Die Niederschläge sind sehr feinflockig, dunkelrothbraun und schwer auszuwaschen.

Noch feucht vom Filter genommen und auf Porcellan getrocknet gaben sie schwarzbraune, zu rothem Pulver zerreibliche Stücke. Nach dem Trocknen bei 135° wurde für diese Verbindungen gefunden :

Calciumverbindung :

0,2496 Grm. Substanz gaben 0,4905 Kohlensäure und 0,0828 Wasser.

0,318 " " " 0,071 schwefelsaures Calcium.

Baryumverbindung :

0,2552 Grm. Substanz gaben 0,4351 Kohlensäure und 0,0761 Wasser.

0,2426 " " " 0,078 schwefelsaures Baryum.

Will man das Chinaroth und diese Verbindungen unter einen empirischen Ausdruck bringen, so läßt sich berechnen :

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_{14}$	gefunden	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{CaO}_{14}$	gef.	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{BaO}_{14}$	gef.
C 57,7	57,5	C 54,2	53,6	C 46,8	46,5
H 3,8	3,9	H 3,2	3,6	H 2,8	2,9
		Ca 6,4	6,6	Ba 19,1	19,2.

Um noch einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Natur des Chinaroths zu erhalten, wurde es mit schmelzendem Kalihydrat (1 : 4) oxydirt.

Neben einer gewissen Menge eines braunen humusartigen Products wurde vornehmlich *Protocatechusäure* erhalten. An dem stechenden Geruch, der beim Absättigen der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure auftrat, liefs sich auch etwas Essigsäure erkennen.

Die Protocatechusäure war mit Aether ausgezogen, mit Kohle gereinigt, und hat ergeben (bei 100° getrocknet) :

0,2634 Grm. Substanz 0,5221 Kohlensäure und 0,0976 Wasser.

	$C_7H_6O_4$	gefunden
C	54,5	54,1
H	3,9	4,1.

Eine neue Formel für die *Chinagerbsäure* aufzustellen möchte verfrüht sein, da, wie aus einem Vergleich meiner Zahlen mit denen von Schwarz hervorgeht, das Chinarith von wechselnder Zusammensetzung sein kann; denn wenn auch die Temperaturen des Trocknens verschieden waren, so sind die Differenzen doch nicht durch einen bloßen Unterschied im Wassergehalt erklärbar. Das Chinarith von Schwarz ist, auf denselben Kohlenstoffgehalt wie das meine berechnet, wasserstoffreicher.

	$C_{23}H_{25}O_{14}$	Rembold	$C_{23}H_{34}O_{15}$	Schwarz (a)	$C_{28}H_{38}O_{16}$	Schwarz (b)
C	57,7	57,5	55,1	55,4	53,8	53,6
H	3,8	3,9	5,5	5,7	5,1	5,4.

Vorerst sollte nur gezeigt werden, dafs die Chinagerbsäure in die Gruppe der zuckerliefernden Verbindungen gehört.

IV. Chinovagerbsäure.

Mit einer kleinen Quantität dieser Verbindung, die von einer früheren Untersuchung *) erübrigt war, wurde constatirt, dafs sie sich nach dem bei der Chinagerbsäure eben

*) Diese Annalen LXXIX, 130.