

Die möglichst gereinigte Säure ist nicht flüchtig, leicht löslich in Wasser, in Alkohol und Aether, von starkem, rein saurem Geschmack und sättigt die alkalischen Basen vollständig.

Die mit Kali und Ammoniak neutralisirten Lösungen trocknen gummiartig ein. Enthält die Säure noch viel von dem gerbsäureartigen Nebenbestandtheil, so färben sich alkalisch gemachte Lösungen an der Luft gelbbraun. Kalkwasser wird in der Wärme von der Säure nicht getrübt. Die durch Sättigen mit kohlensaurem Kalk erhaltene Lösung gab eingedampft eine gelatinöse Masse, die mit wellenförmigen Erhöhungen eintrocknete.

Bleizuckerlösung gab einen flockigen weissen Niederschlag, der nicht krystallinisch wird.

Barytwasser erzeugt einen voluminösen weissen Niederschlag. Der Silberniederschlag der mit Ammoniak theilweise gesättigten Säure wurde am Licht schnell schwarz. Die von Zanon beschriebenen Verbindungen mit Kali und Natron könnten die halbsauren gewesen sein. Seine Beschreibung ihres Aussehens und Geschmacks passt ganz darauf.

Das Ammoniak- und Magnesiasalz erhielt auch er amorph. Dagegen giebt er an, dass die Säurelösung von Bleizucker nicht gefällt werde.

LXVIII.

Ueber einige Derivate der Gallussäure.

Von

Karl Nachbaur.

(Aus d. Sitzungsbericht. der k. k. Akademie d. Wissensch., Bd. XXIV.)

Auf Veranlassung des Herrn Professor Hlasiwetz und unter seiner Leitung habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu ermitteln, ob sich in die Gallussäure nicht ternäre Radicale einführen lassen.

Diese Frage war zunächst veranlasst durch die Entdeckung einer interessanten Säure von Herrn Professor Rochleder in Prag, die ihrer Zusammensetzung nach aufgefasst werden konnte als Gallussäure, worin drei Aequivalente Wasserstoff durch drei Aequivalente Acetyl ersetzt sind.

Herr Professor Rochleder machte diese Mittheilung an Herrn Professor Hlasiwetz und drückte den Wunsch aus, darüber Versuche ausgeführt zu wissen, die vielleicht die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Synthese ausser Zweifel stellen könnten.

Mit der Ausführung dieser Versuche betraut, bin ich in der Lage, hierüber mittheilen zu können, dass es ohne Schwierigkeit gelingt, den Wasserstoff der Gallussäure durch organische Radicale zu substituiren.

Ich habe auf diese Weise nachstehende Verbindungen mit Acetyl, Butyryl und Benzoyl erhalten.

Das Verfahren bestand allgemein darin, dass die Chlorüre dieser Radicale mit Gallussäure in einem Kolben zusammengebracht wurden, der, mit einem Kühlapparate verbunden, gestattete, dass die abdunstende Flüssigkeit sich condensirend immer wieder zurückfloss. Nach beendigter Einwirkung wurde auf dem Wasserbade der Ueberschuss der Chlorüre verjagt und die zurückbleibende Masse durch Umkrystallisiren gereinigt.

Tetracetylgallussäure.

Ein Loth Gallussäure wurde in einem Kolben mit so viel Acetylchlorür zusammengebracht, dass das Gemenge einen dicken Brei bildete, der Kolben an die Ausflussöffnung eines Kühlapparates angesteckt und im Wasserbade erwärmt. Ehe die Temperatur des Wassers den Siedepunkt erreichte, begann die Masse zu schäumen unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure- und Acetylchlorürdämpfen, welche letztere jedoch in dem Kühlapparate sich condensirten und wieder in den Kolben zurückflossen. Allmählich wurde die Masse dünnflüssiger und die Salzsäureentwicklung liess nach. Es wurde dann so lange digerirt, bis in dem Kolben keine Krystalle von Gallussäure

mehr wahrgenommen werden konnten, und die Masse eine homogene Lösung darstellte.

Als dieser Punkt erreicht war, wurde der Kolben abgenommen, die gelbe ölarartige Flüssigkeit in eine Schale ausgegossen und auf dem Wasserbade das überschüssige Acetylchlorür verjagt. Mit dem Entweichen desselben wurde die Masse dickflüssiger und erstarrte in kurzer Zeit. Der Rückstand war, nachdem man keinen Essigsäuregeruch mehr wahrnahm, hart und krystallinisch. Um ihn zu reinigen, wurde er in siedendem Wasser gelöst, die Lösung in eine Schale gebracht und erkalten gelassen. Schon beim Umgiessen aus einem Gefäss in das andere trübte sie sich von ausgeschiedenen mikroskopischen Krystallen, welche schnell zu grösseren Nadeln anschossen. In einer halben Stunde war die Krystallisation beendigt, da die Substanz in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Die Krystalle wurden von der klaren Mutterlauge zwischen Papier abgepresst und unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet. Es sind glänzende, farblose, zerreibliche Nadeln, die sich kaum in kaltem, schwierig in heissem Wasser lösen. In Alkohol und Aether sind sie leicht löslich.

Ihre wässerige, erkaltete, sauer reagirende Lösung giebt mit einer Lösung von sublimirtem Eisenchlorid eine ledergelbe Fällung; die darüberstehende Flüssigkeit ist grün. Nach der Neutralisation mit Ammoniak erhält man eine Tintenreaction.

Bleizucker giebt einen weissen Niederschlag. Die Lösung muss hiebei mit Alkohol versetzt werden, um das schnelle Herauskristallisiren der Substanz und damit das Verdecken der Reaction zu vermeiden.

Dreibasisch essigsäures Bleioxyd fällt ebenfalls einen weissen Niederschlag.

Reiner, oxydfreier Eisenvitriol giebt keine Färbung.

Silbersolution wird nach Zusatz von Ammoniak reducirt.

Aetzalkalien färben an der Luft roth.

Mit Manganchlorür und Quecksilberchlorür entsteht kein Niederschlag.

Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle.

Bei etwa 170° schmilzt die Substanz und es tritt ein starker Geruch nach Essigsäure auf.

Auf dem Platinblech erhitzt, zersetzt sie sich; das Acetyl entweicht als Essigsäure, und es bleibt eine glänzende, schwer verbrennliche Kohle.

Man erhält durch trockene Destillation keine substituirte Pyrogallussäure.

Die Substanz wurde lufttrocken und nach dem Trocknen bei 100° analysirt.

a) *Lufttrocken*:

I. 0,286 Grm. Substanz gaben 0,544 Grm. Kohlensäure und 0,1117 Grm. Wasser.

II. 0,4875 Grm. Substanz gaben 0,546 Grm. Kohlensäure und 0,118 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	51,87	51,79
H	4,37	4,56

I. 0,299 Grm. der lufttrockenen Krystalle verloren bei 100° 0,0075 Grm. Wasser.

II. 0,3369 Grm. der lufttrockenen Krystalle verloren bei 100° 0,0084 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
	2,51	2,49

b) *Bei 100° getrocknet*:

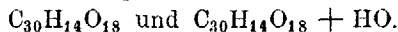
I. 0,257 Grm. gaben 0,502 Grm. Kohlensäure und 0,106 Grm. Wasser.

II. 0,222 Grm. gaben 0,230 Grm. Kohlensäure und 0,096 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	53,04	52,82
H	4,50	4,35

Diese Zahlen entsprechen am besten den Formeln:

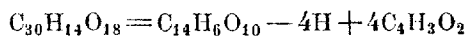


Man hat dann *a* lufttrocken:

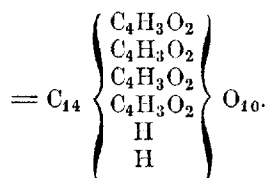
		Berechn.	Gef. im Mittel.
C ₃₀	180	51,87	51,83
H ₁₅	15	4,32	4,46
O ₁₉	152	43,81	43,71
	347	100	100

b) Bei 100° getrocknet:

		Berechn.	Gef. im Mittel.
C ₃₀	180	53,25	52,93
H ₁₄	14	4,14	4,42
O ₁₈	144	42,61	42,65
	388	100	100
		Berechn.	Gef. im Mittel.
C ₃₀ H ₁₄ O ₁₈	338	97,47	—
HO	9	2,53	2,50
	347	100	100



Gallussäure.



Wird die Tetracetyl-gallussäure über 100° erhitzt, so tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von Essigsäuredämpfen.

Auch bei den Versuchen, Salze der Säure mit starken Basen darzustellen, erfolgt Zersetzung.

Ich machte Versuche mit Baryt, Zinkoxyd und Ammoniak. Kohlensaurer Baryt wurde in die heisse Lösung der Säure eingetragen, bis kein Aufbrausen mehr erfolgte. Schon beim Verdunsten auf dem Wasserbade empfand man den Geruch der Essigsäure und es hinterblieb eine gummiartige, rissig eintrocknende Masse, die sich im Wesentlichen als gallussaurer Baryt herausstellte. Auf die nämliche Art versuchte ich die Zinkverbindung darzustellen. Der Erfolg war derselbe; es hinterblieb eine amorphe Masse von unreinem gallussauren Zinkoxyd.

In eine Lösung der Säure in sehr starkem Alkohol wurde Ammoniakgas geleitet, bis sich eine feste Verbindung ausschied, die zwischen Papier ausgepresst und unter der Luftpumpe getrocknet wurde. An der Luft wurde diese Verbindung schnell bräunlich. Sie gab bei der Analyse Zahlen, die dem gallussauren Ammoniak sehr nahe kamen.

Nach Hlasiwetz erhält man leicht eine krystallisirte Verbindung der Gallussäure mit Harnstoff. Durch diesen

Umstand angeregt, versuchte ich eine Verbindung der Tetracetyl gallussäure mit Harnstoff darzustellen. Ein Ueberschuss von Harnstoff (4 Theile) wurde zu diesem Zwecke mit einem Theile Gallussäure warm gelöst. Beim Abkühlen schieden sich nadelförmige, farblose Krystalle aus, die beim Erhitzen mit Aetzkalk Ammoniak abgaben.

Diese Krystalle sind leichter löslich in Wasser, als die Säure allein.

Mit Ammoniak und Luft geschüttelt färbt sich die Lösung röthlich, später braun.

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung unter Auscheidung von Krystallen der Tetracetyl gallussäure.

0,201 Grm. Substanz gaben 0,3545 Grm. Kohlensäure und 0,090 Wasser.

0,195 Grm. wurden mit Natronkalk geglüht und das gebildete Ammoniak im 10 C. C. Schwefelsäure, die 0,4608 Grm. SO_3 enthielten, aufgefangen.

10 C. C. dieser Schwefelsäure wurden von 22,6 C. C. der Probenatronlauge gesättigt. Nach der Operation bedurfte es noch 20,6 C. C.

Aus diesen Resultaten ergibt sich die Zusammensetzung der Verbindung:



Diese Formel verlangt:

	Berechn.	Gefunden.
C	48,24	48,05
H	4,52	4,81
N	7,03	7,27
O	40,21	—

Sie entspricht demnach der Verbindung des Harnstoffes mit der reinen Gallussäure.

Triacetyl gallussäure.

Diese Verbindung wurde erhalten, als einmal eine unzureichende Menge von Acetylchlorür zur Zersetzung verwendet worden war. In diesem Falle, wo man nach der Reaction, die sonst ganz wie bei der vorigen Verbindung verläuft, noch Kryställchen der Gallussäure in der dicklichen Flüssigkeit suspendirt sieht, bleibt die Masse nach dem Erwärmen im Wasserbade lange weich und

zähe. Erst nach tagelangem Stehen an der Luft wird sie bröcklig und zerreibbar. Löst man sie in Wasser auf, so bemerkt man vor Allem eine viel grössere Löslichkeit.

Die aus der Lauge anschliessenden Krystalle sind körnig, die Ausbeute geringer und die Mutterlauge enthält noch eine bedeutende Menge einer in feinen Prismen krystallisirenden Substanz, die im Wesentlichen unreine Gallussäure ist. Die körnigen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Wie schon bemerkt, ist diese Säure leichter löslich in Wasser als die Tetracetyl-gallussäure; leicht löslich in Weingeist und Aether. Die wässrige Lösung färbt Lakmus entschieden roth.

Eisenchlorid giebt eine dunkelgrüne Färbung der Flüssigkeit.

Schwefelsaures Eisenoxydul färbt schwach grünlich, Manganchlorür und Quecksilberchlorid lassen unverändert.

Aetzalkalien färben an der Luft roth.

Silbersolution wird beim Kochen reducirt.

Bleizucker bewirkt einen weissen Niederschlag.

Die Substanz wurde bei 100° getrocknet analysirt.

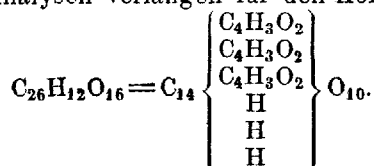
I. 0,202 Grm. gaben 0,391 Grm. Kohlensäure und 0,078 Grm. Wasser.

II. 0,1775 Grm. gaben 0,339 Grm. Kohlensäure und 0,0665 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	52,78	52,67
H	4,29	4,21

Diese Analysen verlangen für den Körper die Formel:

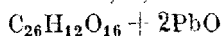


Nach dieser Formel berechnet sich:

	Gef. im Mittel.	
C	52,76	52,72
H	4,05	4,25
O	43,25	

Vermischt man eine wässrige Lösung der Substanz mit Bleizuckerlösung, so fällt ein flockiger Niederschlag heraus, der der Menge nach ziemlich gering ist. Filtrirt man diesen ab, so entsteht nach kurzer Zeit eine allmählich sich vermehrende Fällung, die pulverig ist, und einen Stich ins Gelbe hat.

Der Gehalt an Bleioxyd betrug in dieser Verbindung in 100 Theilen 43,32 und 43,30, was einer Verbindung von



ziemlich nahe kommt. Diese verlangt 42,96 p. C. Bleioxyd.

Eine Harnstoffverbindung war von diesem Körper nicht in genügender Reinheit zu erhalten. Sie krystallisirt erst bei grosser Concentration der Lauge und ist dann immer durchwachsen mit Harnstoffkrystallen, die sich bei der grossen Löslichkeit der Verbindung selbst nicht ganz trennen lassen.

Dibutrylgallussäure.

Die Einwirkung des Butyrylchlorürs auf Gallussäure geht unter denselben Erscheinungen vor sich, wie die mit Acetylchlorür. Beim Verdampfen des überschüssigen Chlorürs erstarrt nicht die ganze Masse so gleichförmig wie bei den vorhergehenden Verbindungen, sondern es bildet sich zuerst auf der Oberfläche eine Haut, von der aus dann der Körper allmählich fest wird. Nach dem Erkalten bildet er einen harten krystallinischen Kuchen. Beim Sieden mit Wasser löst sich der kleinste Theil; die Hauptmasse bleibt geschmolzen am Boden des Gefässes.

Besser gelingt das Umkrystallisiren, wenn man die Masse in Weingeist löst und dann so viel Wasser zusetzt, dass sich die Flüssigkeit eben trüben will. Man erhält beim Abkühlen feine prismatische Krystalle, vollkommen farblos, von schwachem Buttersäuregeruch. Aus starkem Alkohol, in dem die Masse sehr löslich ist, krystallisirt sie in soliden drusig verwachsenen Prismen. Die Krystalle wurden unter der Luftpumpe getrocknet; im Wasserbade schmilzt der Körper.

I. 0,192 Grm. Substanz gaben 0,411 Grm. Kohlensäure und 0,107 Grm. Wasser.

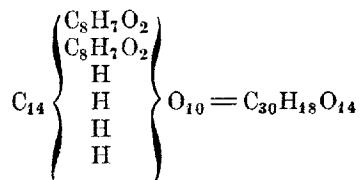
II. 0,281 Grm. gaben 0,597 Grm. Kohlensäure und 0,149 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	58,33	57,94
H	6,13	5,89

Diese Zahlen lassen sich nur auf eine Verbindung beziehen, wo in dem Molekül der Gallussäure 2H durch $2C_8H_7O_2$ ersetzt sind.

Die Formel ist sodann:



und sie verlangt:

	Berechnet.	Gef. im Mittel.
C	58,06	58,13
H	5,80	6,01
O	36,13	35,86

Die alkoholische Lösung reagirt sauer.

Eisenchlorid giebt in derselben eine intensiv grüne Färbung.

Alkoholische Bleizuckerlösung trübt die Lösung schwach.

Schwefelsaures Eisenoxydul lässt unverändert.

Mit Aetzkalkalien wird die Lösung an der Luft roth.

Silbersolution giebt nach Zusatz von Ammoniak einen weissen Niederschlag, der sich schnell reducirt.

Benzoylgallussäure.

Der Rückstand von der Einwirkung des Benzoylchlorürs auf Gallussäure ist warm eine zähe Masse, die lange die letzten Theile des Chlorürs zurückhält. Sie ist in Wasser ganz unlöslich, wird von Alkohol fast in allen Verhältnissen aufgenommen und durch Wasser aus solcher Lösung milchig gefällt. Diese Löslichkeitsverhältnisse erschweren ihre Reinigung so, dass die Angaben, die ich

über ihre Zusammensetzung machen kann, nur ungefähre sind.

Wenn die alkoholische Lösung an der Luft freiwillig verdunstet, so bilden sich bei ziemlicher Concentration der Flüssigkeit krümlige Ausscheidungen, die zwischen Leinwand von der dicken klebrigen Lauge abgepresst wurden. Es dauert aber sehr lange, bis die letzten Spuren von Alkohol aus der Masse entfernt sind, zumal bei etwa 50° in den Blasenräumen, die sich in der dicklichen Masse bilden, schon kleine Benzoësäurespässe wahrgenommen werden können.

Bei 100° bildet sich auf der Masse bald eine Auswitterung von Benzoësäure.

Es gelang auch nicht, Verbindungen von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Mit Eisenchlorid entsteht eine intensiv grüne Färbung.

Die weingeistige Lösung giebt folgende Reactionen.

Alkoholische Bleizuckerlösung fällt einen käsigen weissen Niederschlag.

Aetzalkalien färben die Lösung an der Luft roth.

Schwefelsäure löst den Körper erwärmt mit röthlicher Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser fallen Benzoësäurekrystalle heraus.

Die Analysen von Substanzen, die mit möglichster Vermeidung der Zersetzung durch Wärme dargestellt waren, ergaben nach zwei Bereitungen:

	I.	II.
C	65,32	64,69
H	5,06	4,50

Die Rechnung verlangt für

$C_{14}\left(\begin{smallmatrix} C_{14}H_5O_2 \\ H_3 \end{smallmatrix}\right)_{O_{10}}$	C 61,31	H 3,64
für $C_{14}\left(\begin{smallmatrix} (C_{14}H_5O_2)_2 \\ H_4 \end{smallmatrix}\right)_{O_{10}}$	C 66,66	H 3,61
„ $C_{14}\left(\begin{smallmatrix} (C_{14}H_5O_2)_3 \\ H_3 \end{smallmatrix}\right)_{O_{10}}$	C 60,70	H 3,73

Man sieht, dass das Produkt, welches 2 Aeq. Benzoyl enthält, den gefundenen Werthen am nächsten kommt.

Die Eigenschaften einer solchen substituirten Gallussäure erinnern sehr an das natürliche Benzoëharz, und es

ist nicht unmöglich, dass dieses eine ähnliche substituirte Verbindung ist, die beim Erhitzen gerade so wie das geschilderte Präparat des Benzoyl als Benzoësäure absubliren lässt. Eine weingeistige Lösung der Benzoë giebt mit Eisenchlorid versetzt ebenfalls eine grüne Farbenreaction.

LXIX.

Vergleichung und tabellarische Zusammenstellung des Stachelberger Mineralwassers im Canton Glarus, mit einigen andern Schwefelwässern.

Von

R. Theod. Simmler.

In meiner Abhandlung über das Stachelberger Mineralwasser (Dies. Journ. Bd. LXXI, p. 1.) erwähnte ich am Schlusse, dass ich die Vergleichung mit einigen andern Mineralquellen derselben Gattung, welche noch zur Abrundung der ganzen Arbeit dienen sollte, wegen der schon allzu grossen Ausdehnung des Manuscripts lieber separatim veröffentlichen werde. — Hiermit lasse ich die Vergleichung in 2 Tabellen nebst Commentar nachfolgen, mir wohl bewusst, dass diese Bogen eigentlich keine besondere wissenschaftliche Leistung enthalten und ohne Rücksicht auf die frühere Abhandlung etwas isolirt dastehen. Hie und da habe ich freilich einige theoretische Betrachtungen mit eingeflochten, doch soll wesentlich der ganze Commentar nur dazu dienen, den Blick an ein etwas mehr systematisches Durchgehen der Tabellen zu gewöhnen. — Sollten diese Tabellen, trotz ihrer Unvollständigkeit, dem Arzte auch nur einigermassen willkommen sein; sollten sie selbst weiter nichts erzwecken, als der Stachelberger-Quelle ihren wohlverdienten Ruf auf's Neue chemisch zu