

Bestimmung des chemischen Ortes den rein speculativen: „zu untersuchen, ob sich die gleichartigen Atome beim Eintritt in das Benzol oder andere Verbindungen fliehen oder anziehen.“ Wie aber soll eine solche Untersuchung ausgeführt werden? Wir kennen bis jetzt (außer der Graebe'schen Methode der Ortsbestimmung selbst) kein experimentelles Mittel, um zu untersuchen, ob sich die Atome im Benzol fliehen oder anziehen, und so lange wir ein solches nicht besitzen, bleibt der durch Graebe, Fittig und Baeyer begründete, von vielen Chemikern und auch von mir befolgte Weg der einzige, um die gegenseitige Stellung der Seitenketten, und aus dieser die Abstofsung oder Anziehung der Atome in den aromatischen Verbindungen zu erforschen.

Berlin, den 6. Mai 1871.

V. Meyer.

Ueber gallussaure Aether;

von *Fr. Ernst* und *C. Zwenger* *).

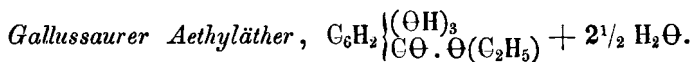
Die Aether der Gallussäure lassen sich ohne Schwierigkeiten gewinnen. Man hat sie seither übersehen, weil die Eigenschaften dieser Aether eine Verwechslung mit unveränderter Gallussäure leicht zuliefen. Sie sind nämlich in Wasser löslich und daraus krystallisirbar, reagiren sauer, reduciren Silbersalz und färben Eisenoxydsalze blau.

*) Mein tüchtiger Assistent und Mitarbeiter, Herr Friedrich Ernst aus Oldendorf, ein in jeder Beziehung ausgezeichneter junger Mann, erlag leider, noch ehe vorliegende Abhandlung vollendet war, einem acuten Leiden.

Zwenger.

Zum Zweck ihrer Gewinnung löst man Gallussäure in dem betreffenden wasserfreien Alkohol und leitet durch die bis zum Siedepunkt erhitzte Lösung trockenes salzsaures Gas. Die Aetherification ist, wenn salzsaures Gas bis zur Sättigung durchgeleitet und Alkohol in genügendem Ueberschufs vorhanden war, eine beinahe vollständige. Die gewöhnlich dunkel gefärbte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zur Trocknifs eingedampft und die eingedampfte Masse nach dem Zerreiben nochmals anhaltend bei 100° C. erwärmt. Zweckmäfsig ist es, den so getrockneten Rückstand langsam bis zu seinem Schmelzpunkt zu erhitzen; weil nur dann die Krystallisation leicht von Statten geht, wenn vorher alle flüchtigen Stoffe, die mit einer gewissen Hartnäckigkeit der Verbindung anhaften, vollkommen entfernt sind. Durch Auskochen des Rückstandes mit Wasser erhält man den Aether beim Erkalten auskrystallisirt, der durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird.

Die gallussauren Aether, die nach der allgemeinen Formel $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (\Theta H)_3 \\ C\Theta \cdot \Theta R \end{array} \right.$ zusammengesetzt sind, lassen den Wasserstoff der drei noch vorhandenen Hydroxyle theilweise sehr leicht durch Metalle ersetzen, und sie verhalten sich deswegen, obgleich sie theoretisch nur als neutrale Aether aufzufassen sind, doch nach ihren Reactionen mehr wie Aethersäuren. Sie gleichen in dieser Beziehung dem salcylysauren Methyläther, nur dafs sie den sauren Charakter noch deutlicher und prägnanter hervortreten lassen.



Dieser Aether krystallisirt aus wässriger Lösung in durchscheinenden, gewöhnlich schwach gelblich gefärbten rhombischen säulenförmigen Prismen mit schiefer Endfläche,

die wasserhaltig sind. Beim raschen Erhitzen schmelzen sie schon bei ungefähr 90° C. in ihrem eigenen Krystallwasser, beim langsamen Erwärmen auf dem Wasserbade verlieren sie dagegen, indem sie undurchsichtig und weiß werden, ihr Krystallwasser, ohne zu schmelzen. Der Aether ist in kaltem Wasser nur wenig, beim schwachen Erwärmen aber leicht löslich. Er krystallisirt deswegen aus einer warmen wässerigen Lösung beim Erkalten und längerem Stehen ziemlich vollständig wieder aus. In Alkohol und Aether löst er sich leicht. Er ist geruchlos und seine Lösungen, die angenehm bitter schmecken, reagiren sauer. Der Aether krystallisirt aus Chloroform, worin er übrigens selbst in der Kochhitze nur in sehr geringer Menge löslich ist, beim Erkalten und langsamem Verdunsten in wasserfreien, weissen, stark seidenglänzenden feinen langen Nadeln. Die Gallussäure ist, nebenbei bemerkt, in Chloroform ganz unlöslich. Er schmilzt bei 150° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Beim Erhitzen läßt er sich in kleinen Mengen bei einiger Vorsicht ohne Rückstand in glänzenden Nadeln sublimiren.

0,4813 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,7764 Kohlensäure und 0,2707 Wasser.

Berechnet nach der Formel			Gefunden
$C_7H_5(C_2H_5)_3O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$			
C_9	108	44,44	44,04
H_{15}	15	6,17	6,25
$O_{7\frac{1}{2}}$	120	49,39	—
	243	100,00.	

0,2172 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,4323 Kohlensäure und 0,1001 Wasser.

Berechnet nach der Formel			Gefunden
$C_7H_5(C_2H_5)_3O_5$			
C_9	108	54,57	54,28
H_{10}	10	5,05	5,12
O_5	80	40,38	—
	198	100,00.	

- I. 1,0409 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° C. 0,1945 Wasser.
 II. 0,8081 Grm. verloren 0,1514 Wasser.
 III. 0,8189 Grm. verloren 0,1634 Wasser.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
$C_9H_{10}O_5$	198	81,48	—	—	—
$2\frac{1}{2} H_2O$	45	18,52	18,67	18,74	18,54
	243	100,00.			

Kali- und Natronlauge zersetzen schon in der Kälte den gallussauren Aethyläther unter Freiwerden von Alkohol. Bei Zutritt der Luft treten hierbei, namentlich beim Erwärmen, schnell dieselben Farbenveränderungen ein, wie sie die Gallussäure selbst zeigt. Bei Abschluss der Luft läßt sich dagegen die Gallussäure in unverändertem Zustande aus der Lösung wieder gewinnen. Füllt man z. B. ein Stöpselglas mit Kalilauge bis zum Rande, schüttet den Aether hinein, schließt rasch das Glas und läßt nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade die kalische Lösung unter überschüssiger verdünnter Salzsäure ausfließen, so scheidet sich nach längerem Stehen die Gallussäure krystallinisch wieder ab.

Kohlensaure Alkalien werden in der Wärme unter Aufbrausen zerlegt und die Lösungen erfahren unter Luftzutritt eine eigenthümliche Zersetzung, die weiter unten näher besprochen werden soll.

Die Lösungen des Aethers geben mit den meisten Salzen der schweren Metalle Niederschläge, die aber eine constante Zusammensetzung nicht zu besitzen scheinen. Wenigstens erhielt man mit essigsaurem Blei oder einem anderen löslichen Bleisalz einen gelblich-weißen Niederschlag, dessen Bleigehalt mit der Darstellung stets wechselte (55 bis 59,8 pC. Blei). Aus Essigsäure konnte diese Bleiverbindung selbst krystallisirt erhalten werden, aber die Krystalle enthielten Essigsäure gebunden und gaben bei der Analyse gleichfalls

differirende Resultate (42,8 bis 45,8 pC. Blei). Durch essigsaures Zink wird ein weißer, durch essigsaures Kupfer ein rothbrauner Niederschlag hervorgerufen. Die Zinkverbindung färbte sich beim Trocknen dunkel.

Durch Eisenoxydsalze wird eine schwache violette Färbung erzeugt, die an der Luft rasch in eine blaue übergeht. Eisenoxydsalze bringen gleich eine tiefblaue Färbung hervor. Salpetersaures Silber- und Goldchlorid werden schon in der Kälte reducirt.

Die einzige Verbindung von constanter Zusammensetzung, die dargestellt werden konnte, wurde auf folgende Weise erhalten. Man löste den gallussauren Aethyläther unter Anwendung einer gelinden Wärme in wenig Wasser auf und fügte eine kalte gesättigte Lösung von saurem kohlensaurem Natrium in sehr geringem Ueberschufs hinzu. Nach einigen Minuten schieden sich beim Schütteln unter schwacher Kohlensäureentwicklung kleine harte, etwas gelblich gefärbte Krystalle aus der farblosen Flüssigkeit aus. Beim Kochen oder längeren Erwärmen färbte sich dagegen die Lösung gelb, und es bildete sich in Folge eines Oxydationsprocesses ein citrongelber, seideglänzender Niederschlag. Es mußte deswegen bei der Darstellung dieser Verbindung jede stärkere Erhöhung der Temperatur sorgfältig vermieden werden. Die Krystalle, die in kaltem Wasser kaum, in heißem leichter löslich sind und daraus bei einiger Umsicht ohne Schwierigkeit umkrystallisirt werden können, sind nach der Formel $C_7H_4Na(C_2H_5)O_5 + C_7H_5(C_2H_5)O_5$ zusammengesetzt, reagiren ganz schwach alkalisch und lassen beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern das eine Molecul gallussauren Aethyläther, das angelagert ist, unverändert sublimiren, während die Natriumverbindung in zersetztem Zustand als eine dunkel gefärbte Masse im Rückstand bleibt. Die Haltbarkeit und Beständigkeit dieser Natriumverbindung wird hier offenbar durch

die Anlagerung eines Moleculs freien Aethers bedingt. Es entspricht also diese Verbindung im gewissen Sinne den sogenannten übersauren Salzen.

Uebergießt man die Krystalle mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich der gallussaure Aethyläther krystallinisch wieder ab. Die wässerige Lösung dieser Krystalle wird durch Metallsalze in ähnlicher Weise wie der gallussaure Aethyläther selbst gefällt; aber auch hier zeigten die Niederschläge, wie vorauszusehen war, keine constante Zusammensetzung.

I. 0,3165 Grm. der bei 100° C. getrockneten Krystalle gaben 0,0528 schwefelsaures Natrium.

II. 0,3672 Grm. von anderer Darstellung gaben 0,0626 schwefelsaures Natrium.

Berechnet nach der Formel		Gefunden	
$\overline{C_7H_4Na(C_2H_5)_5} + \overline{C_7H_5(C_2H_5)_5}O_5$		I.	II.
$\overline{C_{18}H_{19}O_{10}}$	395	—	—
Na	23	5,23	5,53
	418		
	100,00.		

Der citrongelbe krystallinische Niederschlag, der sich beim Erhitzen der wässerigen Lösung dieser Natriumverbindung ausscheidet, und der sich noch leichter beim Erwärmen einer directen Lösung von gallussaurem Aethyläther in etwas überschüssigem kohlen-saurem Natrium bildet, ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Kali- oder Natron-lauge mit intensiv gelber Farbe auf. Durch Zusatz von Salzsäure wurde aus der alkoholischen Lösung ein blafsgelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver abgeschieden, das von den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum aufgenommen wurde, un-schmelzbar und ohne Geschmack war, beim Trocknen über 100° C. Wasser verlor und bei höherer Temperatur verkohlte. Anf der verkohlten Masse waren kleine feine, gelb gefärbte Krystallnadeln zu bemerken; auch reagirte die weingeistige Lösung schwach sauer. Dieser Körper konnte demnach nur Ellagsäure sein, was auch die Analyse bestätigte.

0,2538 Grm. lufttrockener Substanz lieferten 0,4609 Kohlensäure und 0,0687 Wasser.

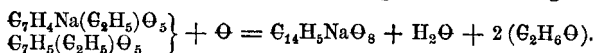
Berechnet nach der Formel			Gefunden
$C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$			
C_{14}	168	49,70	49,52
H_{10}	10	2,96	3,01
O_{10}	160	47,34	—
	338	100,00.	

Der citrongelbe seideglänzende Niederschlag selbst, der in kochendem Wasser etwas löslich ist und demselben eine schwach saure Reaction ertheilt, erwies sich bei der Analyse als das saure Natriumsalz der zweibasischen Ellagsäure.

0,3068 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,0602 schwefelsaures Natrium.

Berechnet nach der Formel			Gefunden
$C_{14}H_5NaO_8 + H_2O$			
$C_{14}H_7O_9$	319	93,27	—
Na	23	6,73	6,35
	342	100,00.	

Das eine Molecul Wasser, das diese Verbindung enthält, wird erst bei höherer Temperatur ausgetrieben, wobei die Farbe derselben mattgelb wird. Wöhler und Merklein *) haben durch Lösen der Ellagsäure in Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure das neutrale Salz dieser Säure ($C_{14}H_4Na_2O_8$) dargestellt, das saure Salz war bis jetzt unbekannt. Seine Bildung aus der Natriumverbindung des gallussauren Aethyläthers erfolgt also durch Aufnahme von Sauerstoff unter Austritt von Alkohol und Wasser nach folgender Formelgleichung :



Durch Einwirkung von doppelt-kohlensaurem Kalium auf den gallussauren Aethyläther wird in der Kälte keine dem

*) Diese Annalen CV, 136.

Natriumsalz correspondirende Verbindung gebildet, beim längeren Stehen jedoch oder Erhitzen und eben so noch leichter durch Erwärmen des gallussauren Aethyläthers mit neutralem kohlensaurem Kalium wird ellagsaures Kalium als ein gelber krystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Auch die Lösung des Aethers in Ammoniak liefert beim Zutritt der Luft rasch ellagsaures Ammonium, das als ein grünlichgelbes, in Ammoniak kaum lösliches krystallinisches Pulver sich niederschlägt. Es tritt hierbei das Besondere ein, dafs erst eine schöne rothe Lösung entsteht, ehe die Ausscheidung von ellagsaurem Ammonium beginnt. Dieses Verhalten läfst sich zu einem nicht uninteressanten Collegienversuch benutzen, um den schnellen Uebergang der Gallussäure in Ellagsäure anschaulich zu machen. Zu diesem Zweck giefst man eine Lösung der Aethers in Ammoniak, die unter Luftabschluss dargestellt worden war und die kaum gelblich gefärbt erscheint, in ein Reagenzglas. Sofort nimmt die Flüssigkeit beim Zutritt der Luft eine rosenrothe Färbung an, die beim Schütteln oder noch rascher beim Durchleiten von Sauerstoffgas in's Johannisbeerenrothe übergeht, um bald darauf unter Ausscheidung von ellagsaurem Ammonium entfärbt zu werden. Die Lösung des Aethers in Ammoniak läfst sich deswegen auch unter Umständen als ein empfindliches Reagenz auf freies Sauerstoffgas benutzen.

Aus dem reinsten Methylalkohol des Handels, der aus einer renommirten Fabrik bezogen worden war, wurde auch der *gallussaure Methyläther* darzustellen versucht. Die Krystalle, welche man nach wiederholtem Umkrystallisiren endlich rein erhielt, zeigten jedoch in ihren Eigenschaften und Reactionen eine vollkommene Uebereinstimmung mit dem gallussauren Aethyläther. Sie schmolzen bei 150° C. und liefsen in keiner Beziehung einen Unterschied erkennen.

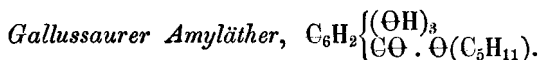
0,2564 Grm. der bei 100° C. getrockneten Krystalle gaben 0,5136 Kohlensäure und 0,1218 Wasser.

In 100 Theilen :

C	54,63
H	5,28.

0,8462 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° C. 0,1630 Wasser = 19,25 pC.

Bei der Destillation der Krystalle mit Kalilauge lieferten sie Weingeist, der durch Oxydation in Aldehyd und Essigsäure übergeführt wurde. Ueber die Zusammensetzung dieser Krystalle konnte demnach kein Zweifel bestehen, und es soll bei dieser Gelegenheit constatirt werden, daß der im Handel vorkommende „reinste“ Methylalkohol zuweilen weingeisthaltig ist.



Der gallussaure Amyläther stellt leichte, feine, seidenglänzende weiße Nadeln dar, die kein Krystallwasser enthalten, bei 139° C. schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. Er ist in kleinen Quantitäten sublimirbar, geruchlos und bitter schmeckend, in kaltem Wasser nur wenig, in kochendem leichter löslich. Die warme wässrige Lösung, die sauer reagirt, trübt sich beim Erkalten milchig, und eine kochend gesättigte Lösung erstarrt hierbei beinahe vollständig zu einem Krystallbrei. Beim Lösen des Aethers in wenig warmem Wasser schmilzt derjenige Antheil des Aethers, der sich nicht löst, schon weit unter dem Siedepunkt des Wassers zu einem schwach gelblich gefärbten Oel. In Alkohol und Aether ist er schon in der Kälte und in Chloroform in der Wärme leicht löslich. Kohlensaure Alkalien werden von ihm in der Wärme unter Kohlensäureentwicklung zerlegt, und die Lösungen, die schwach nach Amylalkohol riechen, scheiden auch hier nach einigem Stehen ein

ellagsaures Salz ab. Mit saurem kohlenurem Natrium konnte eine analoge Natriumverbindung, wie sie der gallussaure Aethyläther erzeugt, nicht hervorgebracht werden. Gegen Alkalien und Ammoniak, gegen Eisensalze und sonstige Reagentien verhielt er sich dem gallussauren Aethyläther durchaus ähnlich.

0,2252 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,4985 Kohlenensäure und 0,1392 Wasser.

Berechnet nach der Formel			Gefunden
$\text{C}_7\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{O}_5$			
C ₁₂	144	60,00	60,35
H ₁₆	16	6,66	6,84
O ₅	80	33,34	—
	240	100,00.	

Untersuchungen einiger aus Phosphorsalz- und Boraxschmelze krystallisirter Körper;

von *A. Knop*.

(Fortsetzung).

Anschließend an die früheren Untersuchungen über das Verhalten der Titansäure in Borax- und Phosphorsalzschnmelze *) hatte ich mir zur Aufgabe gestellt, auch die von G. Wunder **) beschriebenen, auf ähnliche Weise, wie die entsprechenden Titanverbindungen gewonnenen Zinn- und Zirkonverbindungen zu studiren. Die erhaltenen Resultate stellten sich bezüglich dieser letzteren nicht mit der Einfachheit heraus wie bei der Titansäure, so dafs ich es entweder als

*) Diese Annalen CLVII, 363.

**) Journal für praktische Chemie [2] II, 206 ff.