

diketohydrindens mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Das erkaltete harzige Reactionsproduct wird beim Digeriren mit verdünnter Essigsäure fest und krystallisirt dann aus Alkohol in dünnen gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 184 bis 187°.

0,1580 g gaben 21,8 cbcm Stickstoff bei 18° und 758 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{12}N_4$	
N	15,82	15,89.

In Wasser ist die Verbindung unlöslich, löslich dagegen in Aether und Eisessig. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch eine geringe Menge Eisenchlorid intensiv dunkelgrün gefärbt.

---

## Zur Kenntnifs der Phloroglucingerbsäure; von *Hugo Schiff*.

(Eingelaufen den 25. März 1889.)

---

Vor einiger Zeit habe ich in diesen Annalen **245**, 41 nachgewiesen, dafs die mit der Gallussäure isomere Phloroglucincarbonsäure beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid ein mit der Gerbsäure isomeres Anhydrid  $C_{14}H_{10}O_9$  bildet, welches sich ganz verschieden von Gerbsäure und der ebenfalls isomeren Dipyrrogallolcarbonsäure verhält. — Damit die Phloroglucingerbsäure möglichst rein erhalten werde, mufs ein grofser Ueberschufs an Oxychlorid angewandt und die Temperatur nur sehr allmählich von 60° bis etwa 90° gesteigert werden. Andererseits backt das Ganze zu einer festen Masse zusammen, welche nicht unerhebliche Mengen einer noch Phosphor und Chlor enthaltenden Verbindung einschließt \*). Die roth ge-

---

\*) Bezüglich der Phloroglucinsulfonsäure und der daraus entstehenden Sulfogerbsäure vgl. H. Schiff: Zur Synthese geschwefelter Gerbsäuren; diese Annalen **178**, 171 (1875).

färbte Phloroglucingerbsäure verdankt ihre Farbe einer geringen Menge eines Körpers, welcher zwar in reinem Wasser nicht löslich ist, sich aber, wie das Eisenphlobaphen, in der Lösung der entsprechenden Gerbsäure auflöst. Man kann diesen rothen Körper erhalten, wenn man die Phloroglucingerbsäure mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure zum Kochen erhitzt. Hierbei bildet er sich aber nur in geringer Menge. In gröfserer Menge wird er erhalten, wenn man die gereinigte, über Schwefelsäure in der Luftleere getrocknete Phloroglucingerbsäure allmählich im Luftbade auf 160 bis 175° erhitzt, wobei Wasser entweicht und sie sich zu zersetzen anfängt. Mehrere Versuche den hierbei eintretenden Gewichtsverlust quantitativ zu bestimmen, führten zu keinen übereinstimmenden Resultaten, weil, wie erst später gefunden wurde, sich hierbei verschiedene Producte nicht immer in dem gleichen Mengenverhältnifs bilden. Das Product der Ueberhitzung ist rothbraun gefärbt und nur noch zum kleinen Theil in Wasser löslich. Das in Wasser nicht Gelöste wird in verdünntem Ammoniak aufgenommen und die Lösung von einer braunen Substanz abfiltrirt. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Salzsäure ein rothbraunes Pulver, welches man nochmals in Ammoniak löst und dann durch Salzsäure fractionirt fällt. Die mittleren Fractionen stellen dann eine rothe Verbindung dar, welche sich in verdünnten Alkalien leicht zu einer rothbraunen, stark violett bis blau fluorescirenden Flüssigkeit löst. Man kann diese Verbindung vorerst als *Phlorotanninroth* bezeichnen.

Die Verbindung ist nicht, wie es zuerst schien, ein Anhydrid der Phloroglucingerbsäure, etwa  $C_{14}H_8O_8$ , isomer der Rufgallussäure, sondern sie enthält noch 2 At. Sauerstoff weniger, welche ohne Zweifel zur Bildung der huminartigen Körper verbraucht werden. Die ersten Analysen ergaben Kohlenstoffprocente, welche bei immer weiterer Reinigung

der Substanz, sich von 57,5 pC. auf 61 bis 62 pC. hoben und dann constant blieben. Die folgenden Analysen beziehen sich auf vier verschiedene Präparate.

I. 0,250 g gaben 0,5703 CO<sub>2</sub> = 0,1555 C und 0,0820 H<sub>2</sub>O = 0,0091 H.

II. 0,289 g gaben 0,6561 CO<sub>2</sub> = 0,1789 C und 0,0820 H<sub>2</sub>O = 0,0091 H.

III. 0,2823 g gaben 0,6326 CO<sub>2</sub> = 0,1726 C und 0,0840 H<sub>2</sub>O = 0,0093 H.

IV. 0,309 g gaben 0,6929 CO<sub>2</sub> = 0,1890 C und 0,0929 H<sub>2</sub>O = 0,0103 H.

Hieraus berechnet sich für 100 Theile :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
C	62,20	61,90	61,15	61,17	61,61
H	3,64	3,16	3,30	3,33	3,36

entsprechend einer der beiden Formeln

	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>
C	61,77	61,31
H	2,95	3,65.

Die erstere Formel wäre diejenige eines *Tetraoxyanthrachinons*, aber in ihren Eigenschaften zeigt sich die vorliegende Verbindung von den bis jetzt beschriebenen Tetraoxyanthrachinonen verschieden. Die Verbindung sublimirt nicht, schmilzt erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung, löst sich kaum in Wasser, wenig in Aether, etwas mehr in Alkohol. Leicht löslich ist sie in kalter concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser wieder unverändert gefällt. Die wässrige oder weingeistige Lösung hat keine Fluorescenz, aber auf Zusatz von wenig Kali oder Ammoniak wird die Lösung bei durchfallendem Licht orange bis roth, bei auffallendem Licht und je nach der Concentration violett, blau oder blaugrün gefärbt. Aus keinem der üblichen Lösungsmittel konnte die Verbindung in Krystallen erhalten werden. Versuche aus Phloroglucincarbonsäure, oder direct aus Phloroglucin, durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 110 bis

120° eine ähnliche Verbindung zu erhalten, führten nicht zum gewünschten Resultat.

Das chemische Verhalten der Verbindung ist dasjenige eines Chinons. Die schwach alkalische Lösung fällt aus salzsaurem Hydroxylamin eine flockige stickstoffhaltige Verbindung. Diese Lösung wird durch Schütteln mit Zinkstücken fast farblos und aus der farblosen Lösung fällt Salzsäure weisse Flocken, welche sich aber schon beim Abfiltriren wieder oxydiren und bräunen. Leichter noch erfolgt die Reduction beim Schütteln mit Natriumamalgam. Die farblos gewordene Lösung färbt sich an der Luft rasch wieder braun und Oxydation und Reduction kann in kurzer Zeit mehrmals wiederholt werden. Die reducirte Lösung besitzt keine Fluorescenz mehr.

Die rothe Verbindung löst sich leicht mit der gleichen Farbe in Acetanhydrid. Beim Kochen wird die Lösung braun und ein Theil des entstandenen Acetylderivats scheidet sich ab. Der übrige Theil des Anhydrids wird abdestillirt und die Verbindung aus Alkohol krystallisirt. Man erhält dann gelbe Blätter und Schuppen, welche sich mit stark gelbgrüner Fluorescenz in Weingeist lösen und sich beim Erwärmen mit Weingeist und auch bei öfterem Umkrystallisiren daraus unter Bildung von Essigäther allmählich zersetzen.

I. 1,789 g Phlorotanninroth in gewogenem konischem Kölbchen mit Acetanhydrid gekocht und damit im Luftbade eingedampft ergaben bei 110° getrocknet 2,883 g Acetylderivat, worin 1,094 g  $C_2H_4O$  (Gewichtszunahme) = 1,120 Acetyl = 38,9 pC.

II. 0,423 g der krystallisirten Verbindung gaben, mit Magnesia zersetzt

$0,222 P_2Mg_3O_7 = 0,172 \text{ Acetyl} = 40,6 \text{ pC.}$   
für eine Verbindung  $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$  berechnet sich ein Acetylgehalt von 39,1 pC.

Durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge wird aus dem Acetylderivat leicht wieder die ursprüngliche Verbindung re-

generirt. Obige Analyse IV bezieht sich auf eine solche wiedergewonnene Verbindung.

Durch Kochen mit Kali und Jodäthyl in weingeistiger Lösung können ebenfalls die Hydroxylwasserstoffe ersetzt werden. Die alkylirte Verbindung gleicht der ursprünglichen Substanz, löst sich aber nicht mehr in verdünnten wässrigen Alkalien. Die alkoholische Lösung fluorescirt dunkelgrün, stärker auf Zusatz von wenig Ammoniak.

Das Phlorotanninroth ist also ein Chinon, das noch vier Hydroxyle enthält, wohl je zwei in Metastellung, mit Rücksicht auf seine Abkunft vom Phloroglucin und auf die mit der Metastellung öfters in Beziehung stehende Fluorescenz.

---

Die Bildung, die wesentlichen Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des Phlorotanninroths erinnern an diejenigen Körper, welche als *Eichenroth* oder *Eichenphlobaphen* bekannt sind und zum Theil als Anhydride von Gerbsäuren betrachtet werden. Dieselben enthalten zwischen 59 und 63 pC. Kohlenstoff bei einem nahezu gleich bleibenden Wasserstoffgehalt von etwas über 4 pC. Nach den Arbeiten von Grabowski \*), Oser \*\*), Löwe \*\*\*), Böttinger †) und Etti ††) lassen sich diese Körper nach ihrem Kohlenstoffgehalt in drei Gruppen einordnen, wovon eine in ihrer Zusammensetzung sehr nahe derjenigen des Phlorotanninroths entspricht.

---

\*) A. Grabowski, diese Annalen **145**, 1 (1867); daselbst **143**, 274, wo sich auch noch andere hierher gehörige Arbeiten finden.

\*\*) Oser (1875) citirt von Etti a. a. O.

\*\*\*) J. Löwe, Zeitschr. f. analyt. Chemie **20**, 208 (1880).

†) Böttinger, diese Annalen **202**, 269 (1880).

††) Etti, Monatshefte f. Chem. **1**, 262 (1880); daselbst **4**, 512 (1883); diese Annalen **180**, 230 (Tabellarische Uebersicht).

	Oser	Löwe	Bötttinger	Etti		Mittel
				1880	1883	
C	60,7	61,9 bis 62,3	60,05	60,33	62,0	61,21
H	4,0	4,0 bis 4,1	4,18	4,06	4,7	4,17

Auf mein Ersuchen war Herr Dr. J. Löwe so gütig mir eine kleine Probe seines Eichenphlobaphens zum Vergleich zu überlassen. Dieselbe wurde nochmals mit Aether ausgezogen, in wenig Weingeist gelöst und durch Wasser gefällt. Das so erhaltene rothe Pulver löst sich leicht in Alkalien mit rother Farbe, aber die Lösung besitzt *keine* Fluorescenz; auch ist die Alkaliverbindung und das Acetylderivat in Weingeist weit weniger löslich als diejenigen des Phlorotanninroths. Beim Behandeln der alkalischen Lösung mit Zinkpulver oder mit Natriumamalgam erweist sich aber auch dieses Phlobaphen als ein Chinonkörper. Die Reduction erfolgt leicht zu einer strohgelben Lösung, welche sich an der Luft bald wieder roth färbt. Beim Erwärmen und Eindampfen mit Acetanhydrid und Trocknen im Luftbade bei 110° bis zu fast constantem Gewicht, erhielt ich in drei Bestimmungen aus 100 Theilen

154,5, 158, 153 Th. Acetylderivat.

Der höchste Werth entspricht einem Acetylgehalt von 37,9 pC. — Bötttinger hat eines seiner Präparate acetylirt und darin, nach der Magnesiamethode, 29,4 pC. Acetyl gefunden. Er berechnet daraus die Formel  $C_{14}H_7(C_2H_3O)_3O_6$ . Meine Bestimmung würde für diese Formel eher 4 Acetylene ergeben, für welche sich 39,3 pC. Acetyl berechnet \*).

---

\*) Kochen und Eindampfen von gewogenen Substanzmengen mit überschüssigem Acetanhydrid wäre eine sehr einfache und schnell ausführbare Methode zur Bestimmung des Acetylgehalts, wenn namentlich mehrfach acetylrte Verbindungen im Allgemeinen stabiler wären. Ich habe die Methode mit verschiedenen Substanzen probirt, aber einigermassen zuverlässige Resultate habe ich nur da erhalten, wo das Acetylderivat sogleich fest, nicht

Die Bildung von Protocatechusäure und von *Phloroglucin* beim Schmelzen von Phlobaphenen mit Kalihydrat ist von verschiedenen Forschern beobachtet worden und dies würde sich recht wohl erklären, wenn, wie es scheint, die Phlobaphene dem von mir aus Phloroglucingerbsäure dargestellten Phlorotanninroth ähnliche Körper sind. Vorerst werden aber unter dem Namen Eichenphlobaphen noch eine Anzahl von Körpern zusammengeworfen, welche alle scheinbar Oxychinone sind, über deren Constitution aber nichts Bestimmtes angegeben werden kann, namentlich da bis jetzt weder die empirischen Formeln dieser Verbindungen noch die Constitution der denselben entsprechenden Gerbsäuren genügend festgestellt werden konnten. Die unzweifelhafte Verwandtschaft des Phlorotanninroths mit den Phlobaphenen, die Thatsache, dafs viele der letzteren bei der Kalischmelze Phloroglucin liefern und dafs sie sich von den entsprechenden Gerbsäuren durch Wasserverlust ableiten, wird bei der Beurtheilung der Constitution dieser Gerbsäuren selbst künftighin als ein leitendes Moment in Betracht gezogen werden müssen.

Florenz, Universitätslaboratorium.

---

syropös, zurückbleibt. Im letzteren Falle ist es schwer die Essigsäure völlig auszutreiben. Aber auch bei gut gelungenen Bestimmungen erreicht man kein absolut constantes Gewicht des Rückstandes, weil die meisten Acetylderivate sich bei 110 bis 115° sehr allmählich, unter Abgabe von Essigsäure, zersetzen. Uebrigens sind Acetylderivate auch bei gewöhnlicher Temperatur und in verschlossenen Gefäßen nicht sehr stabil. Derartige Präparate, viele Jahre lang aufbewahrt, riechen allmählich sehr stark nach Essigsäure und zeigen sich zum Theil stark mit Essigsäure durchfeuchtet. Zu approximativen Bestimmungen oder zu Vorversuchen mag die angedeutete Methode manchmal mit Vortheil angewandt werden können, besonders in denjenigen Fällen, in welchen vollständige Acetylierung ohne Zusatz von Natriumacetat erreicht werden kann.

---