

tenen Methode wirklich vollkommen rein erhält. Es sei noch bemerkt, dass von den 3 Körpern, welche bei der beschriebenen Reaction auftreten, die Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ stets in bei weitem überwiegender Menge entsteht, wogegen die Menge des Azobenzols nur gering ist und selbst weniger beträgt wie diejenige des braunrothen Oels.

36. Joh. Oser und Gregor Flögl: Ueber ein neues Condensationsprodukt der Gallussäure.

(Aus den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften zu Wien.)
(Mitgetheilt von den Vff.)

In einer früheren Arbeit fand der eine von uns¹⁾), dass, wenn man Gallussäure in verdünnter wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und übermangansaurem Kali titriert, 2 Moleküle Gallussäure ungefähr 3 Moleküle Sauerstoff verbrauchen. Es schien uns von Interesse, die dabei auftretenden Oxydationsprodukte kennen zu lernen, indem uns die Erwartung berechtigt erschien, unter denselben solche aufzufinden, die einen neuen Uebergang von der Gruppe der aromatischen Verbindungen zu jener der Fettkörper herstellen würden. Die Ausführung des Versuches ergab, dass bei dem ziemlich complicirt verlaufenden Process constant ein Körper auftritt, dessen Eigenschaften aufforderten, denselben zunächst näher zu studiren. — Die Darstellung desselben ist folgende.

In eine concentrirte Lösung von Gallussäure in kaltem Wasser wird krystallisiertes übermangansaures Kali in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschütteln eingetragen, nachdem vorher die entsprechende Menge verdünnter Schwefelsäure zugefügt wurde. Man lässt dabei ungefähr gleiche Gewichtstheile Gallussäure und übermangansaures Kali auf einander einwirken. — Die erhaltene, gelbroth gefärbte Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei eine gelb gefärbte Substanz ungelöst bleibt, welche von der rothen Lösung durch Filtriren getrennt und auf dem Filter ausgewaschen wird. Die erhaltene Menge beträgt auf 100 Grm. Gallussäure ungefähr 2 Grm.

Behandelt man den auf dem Filter bleibenden Rest mit Alkohol, so löst er sich darin fast vollständig zu einer intensiv gelbroth gefärbten Flüssigkeit, welche mit der zweifachen Menge destillirten Wassers versetzt, nach kurzer Zeit einen schön gelb gefärbten, flockigen Niederschlag giebt, der unter dem Mikroskop betrachtet, aus büschelförmig vereinigten Nadeln besteht.

¹⁾ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. LXXII, II. Abth. Juni-Heft.

Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, nochmals in Alkohol gelöst und wieder derselben Behandlung unterzogen. Schliesslich unter der Luftpumpe und dann im Kohlensäurestrom bis zu 160° C. getrocknet, ergab derselbe bei der Analyse, für aus zwei verschiedenen Darstellungen erhaltene Partien (*A* und *B*) eine Zusammensetzung, der am besten die Formel $C_{14}H_{10}O_8$ entspricht.

	<i>A</i>	<i>No. 1</i>	<i>No. 2</i>	<i>B</i>	<i>No. 1.</i>
Bei 160° getrocknete Substanz	0.4462	0.4466		0.4044	
Gefundene Kohlensäure . . .	0.8992	0.8978		0.8168	
Gefundenes Wasser . . .	0.1280	0.1288		0.1142	

Daraus ergibt sich die procentische Zusammensetzung für:

	<i>A</i>	<i>B</i>		
	<i>No. 1</i>	<i>No. 2</i>	<i>No. 1</i>	$C_{14}H_{10}O_8$
Kohlenstoff	54.96	54.83	55.08	54.90
Wasserstoff	3.19	3.20	3.14	3.27

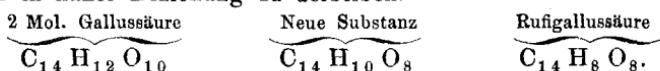
Die Eigenschaften der erhaltenen Verbindung sind sehr bemerkenswerthe. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich, die geringen Mengen, die sich aber darin auflösen, färben die Flüssigkeit deutlich gelb. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Bis zu einer Temperatur von 180° C. erleidet sie noch keine Zersetzung, in einer Eprouvette stark erhitzt, verkohlt sie zum grössten Theil und gibt dabei eine geringe Menge eines aus gelbrothen Nadeln bestehenden Sublates. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, erleidet sie keine Veränderung, löst sich aber in concentrirter mit rother Farbe und wird bei Zusatz von Wasser wieder, anscheinend unverändert, gefällt.

Besonders auffallend ist das Verhalten dieses Körpers gegen Aetzkali. Giebt man zu der in Wasser suspendirten Substanz etwas verdünnte Aetzkalilösung, so löst sie sich darin augenblicklich mit schön grüner Farbe auf. Diese grüne Lösung geht rasch in eine prächtig blaue über, die aber nicht constant ist, sondern mit der Zeit wieder in Gelb übergeht.

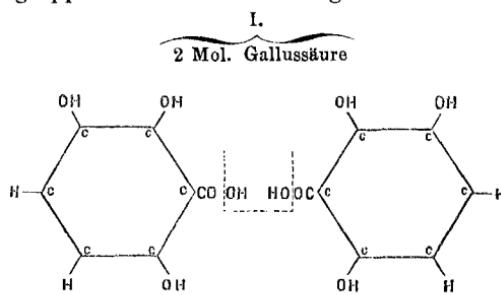
Lässt man auf die in einer zugeschmolzenen Röhre in Wasser suspendirte gelbe Substanz bei Ausschluss von Luft verdünnte Aetzkalilauge einwirken, so bildet sich augenblicklich eine intensiv roth gefärbte Lösung, die auch bei langem Kochen im Wasserbade ihre Farbe nicht ändert. Bricht man die Röhre auf, wobei sich gar kein Gasdruck zeigt, so tritt in dem Maasse, als wieder Luft zutritt, der frühere Farbenwechsel von Grün in Blau und endlich wieder in Gelb auf. Versetzt man eine alkoholische Lösung des gelben Körpers mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali, so bildet sich dessen Kaliumverbindung, als ein gelatinöser, rothbraun gefärbter Nieder-

schlag, der bei Luftabschluss mit Alkohol ausgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet, sich in Wasser mit rothgelber Farbe löst, die sich auch beim Schütteln mit Luft nicht ändert. Setzt man zu dieser gelben Lösung wieder einen Tropfen verdünnter Aetzkalilauge, so tritt wieder der oben beschriebene Farbenwechsel auf. Es ergibt sich daraus, dass die auf Oxydation beruhende Farbenänderung nur bei Gegenwart von freiem Aetzkali stattfindet. — Eine Probe der gelben Verbindung wurde mit Aetzkali geschmolzen und nach üblicher Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether eine krystallisirende Säure erhalten, die wegen Mangel an Substanz bis jetzt noch nicht untersucht werden konnte.

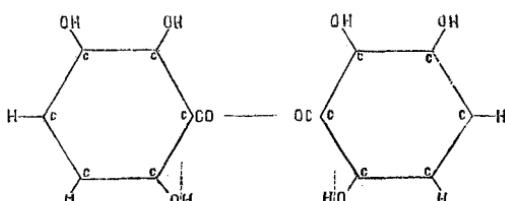
Die oben angeführten Eigenschaften erinnern in mancher Weise an die Rufigallussäure und auch nach obiger Formel steht unser Körper in naher Beziehung zu derselben.



Demzufolge stellt sich die neue Verbindung dar als ein Condensationsprodukt der Gallussäure, sie enthält 2 Hydroxylgruppen weniger als 2 Moleküle Gallussäure und 2 Wasserstoffatome mehr als Rufigallussäure. Man kann sie hiernach als eine Hydrorufigallussäure betrachten, und lassen sich die Beziehungen dieser drei Substanzen durch folgende Formeln ausdrücken, in denen die Stellung der Hydroxylgruppen eine willkürlich angenommen ist:

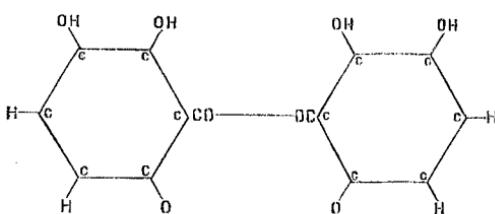


II.
 $\overbrace{\text{Neue Verbindung}}$



III.

Rufigallussäure



Damit soll aber nicht gesagt sein, dass der Uebergang von I in II ein directer ist.

Nach dieser Auffassung dürften unsere neue Verbindung und die Rufigallussäure durch Oxydation resp. Reduction aus einander erhalten werden können. Unsere Substanz erinnert theils durch ihre Farbenreactionen, theils durch die Art ihrer Bildung an jene Verbindungen, die von Baeyer¹⁾ entdeckt und als Phtaléine bezeichnet wurden, andererseits an das Pheno-Chinon von Wichelhaus²⁾ und das Purpuro-Gallin von Wichelhaus und Girard³⁾.

Die genannten Forscher haben am entsprechenden Orte darauf hingewiesen, dass auch manche in den Pflanzen vorkommende Farbstoffe und deren Wechsel mit der Bildung solcher Verbindungen im Zusammenhange stehen mögen. Dasselbe lässt sich auch hier bemerken, da die Gallussäure eine in den Pflanzen so verbreitete Substanz ist und es nur einer Oxydation derselben bedarf, um unseren in alkalischen Lösungen so begierig Sauerstoff absorbirenden und dabei in seiner Farbe so leicht veränderlichen Körper hervorzurufen.

Der Zweck unserer vorläufigen Mittheilung ist, uns das weitere Studium dieses Körpers, sowie jenes der Einwirkung des übermangan-sauren Kalis auf der Gallussäure ähnliche aromatische Säuren, vorzubehalten.

37. E. Salkowski: Ueber die Quelle des Indicans im Harn der Fleischfresser.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Nachdem Kühne auf die Entstehung von Indol bei der Pankreasverdauung hingewiesen, Nencki den directen Nachweis dafür geführt und M. Jaffé gezeigt hatte, dass die Indicanausscheidung durch künst-

¹⁾ Diese Berichte IV, 457 u. 662.

²⁾ Daselbst V, 248.

³⁾ Daselbst V, 846.