

Dieses Phenol hat die Zusammensetzung eines Naphtols, das von einem Aethyl- oder einem Dimethylnaphtalin sich ableiten würde. Wir sind eben beschäftigt, seine Zersetzungsprodukte zu studiren, um zu erfahren, in wie weit diese Vermuthung ihre Richtigkeit hat.

Rom, Istituto chimico im Juli 1879.

399. Pasch. Freda: Ueber die angebliche Digallussäure.

(Eingegangen am 4. August.)

Hr. Hugo Schiff glaubte den Nachweis geliefert zu haben, dass die natürliche Gerbsäure hauptsächlich aus Digallussäure bestehe, und dass letztere künstlich auch mit allen Eigenschaften des natürlichen Tannins aus der Gallussäure mittelst Einwirkung des Phosphoroxychlorids oder der Arsensäure erhalten werden könne. Zum Behufe der Darstellung der Digallussäure befolgte ich genau die von Schiff als beste empfohlene Methode; ich erhitze nämlich wässerige oder alkoholische Lösungen von Gallussäure, welche mit 10 pCt. Arsensäure versetzt waren und fällte dann daraus das Arsen durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff. Constant gelangte ich jedoch zu dem Resultate, dass (so viel ich auch die Menge der hinzugefügten Arsensäure als die übrigen Bedingungen variierte) wenn das Arsen vollständig niedergeschlagen war, die gelöst gebliebene Substanz keine gerbsäureähnlichen Eigenschaften mehr besass, d. h. sie gab weder mit Chinin- oder Cinchoninsalz- noch mit Leimlösungen Niederschläge; die gelöste Substanz war ganz einfach regenerirte Gallussäure.

So lange jedoch das Arsen nicht vollständig ausgeschieden ist, zeigt die in Lösung befindliche Substanz die Eigenschaften des Tannins: sie fällt nämlich sowohl Chininsalz- als Leimlösungen u. s. w.

Um die in dieser Substanz enthaltene Menge Arsen zu ermitteln, wurde eine concentrirte, wässerige Lösung derselben (die Analysen beziehen sich auf Produkte, welche sowohl in wässriger als in alkoholischer Lösung bereitet waren) mit Salzsäure gefällt, der amorphe Niederschlag durch Abgiessen gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. Die Analysen ergaben:

Arsen	8.09	8.59 pCt.
Kohlenstoff	45.71	45.85 -
Wasserstoff	4.19	4.23 - .

Dieser arsenhaltige Körper schmilzt bei 125—130⁰ ¹⁾ und seine wässerige Lösung hat scheinbar die Eigenschaften der Gerbsäure.

¹⁾ Der Schmelzpunkt kann nicht durch successives Erwärmen bis auf die Schmelztemperatur bestimmt werden, da die Substanz sich hierbei röthet, zusammenbackt und nicht schmilzt.

Befreit man ihn jedoch vollständig vom Arsen, so verliert er diese Eigenschaften, indem Gallussäure zurückgebildet wird¹⁾.

Schiff ist nun neuerdings auf die Darstellung der Digallussäure mittelst Arsensäure zurückgekommen; er beschreibt hierbei einen Versuch, durch welchen Jedermann sich überzeugen kann, dass durch Arsensäure dargestellte Digallussäure sich nicht wie eine Gallussäureverbindung mit 8 pCt. Arsen verhalte. Hierzu stellte er sich das Chininsalz der Arsenverbindung (die er arsenhaltige Digallussäure nennt) dar, wäscht dasselbe aus, zerstört dann die Substanz mittelst Salpetersäure und bestimmt im Rückstande das Arsen als arsensaure Ammonmagnesia. Er findet hierbei jedoch so minimale Spuren von Arsen, dass er es nicht der Mühe werth hält, dieselben quantitativ zu bestimmen. Bei genauer Wiederholung des Versuches fand ich jedoch darin 7.37 pCt. Arsen. Schiff versichert überdies noch, dass durch Lösen dieses Chininsalzes in Alkohol und Fällen desselben mit Wasser die angeführten Spuren von Arsen noch um ein Weiteres verringert werden können. Auch diesen Versuch wiederholte ich, fand aber in einer solchen wiedergefällten Chininverbindung 8.39 pCt. Arsen.

Schiff giebt ferner an, dass durch Behandlung der alkoholischen Lösung des arsenhaltigen Chininsalzes (er nennt es arsenhaltiges gerbsaures Chinin) mit Schwefelwasserstoff das ganze Arsen eliminirt werden könne und dass eine Substanz hinterbleibt, welche alle Eigenschaften des natürlichen Chinintannats besitzt.

Bei Wiederholung dieses Versuchs leitete ich in die alkoholische Lösung dieser arsenhaltigen Chininverbindung Schwefelwasserstoff, um das Arsen zu fällen. Obwohl ich nicht im Stande war, die letzten Spuren davon zu entfernen, wurde die Chininverbindung in Wasser suspendirt, etwas verdünnte Kalilauge hinzugefügt und auf circa 30° erwärmt, um die Lösung zu beschleunigen. Ich fällte nun mit verdünnter Salzsäure und filtrirte; das Filtrat gab mit Leimlösung keinen Niederschlag, auch nicht nach Hinzufügung von Salmiak, der, wie bekannt, diese Fällungen befördert. Als ich jedoch das gerbsaure Chinin aus natürlicher Gerbsäure und die noch arsenhaltige Chininverbindung einer ähnlichen Behandlung unterzog, konnte ich mit Leimlösung eine reichliche Fällung erhalten.

Vorstehende Versuche setzen es mir nun ausser Zweifel, dass der durch Einwirkung von Arsensäure auf Gallussäure entstehende Körper, welcher einige der Eigenschaften des natürlichen Tannins besitzt, nichts weiter ist als eine arsenhaltige Gallussäureverbindung, aus welcher man durch Entziehung des Arsens wieder die Gallussäure regeneriren kann.

¹⁾ Nähere Angaben hierüber finden sich Seite 363 im VIII. Bd. der *Gazzetta chimica italiana*.

Es kann hiernach die von Schiff als Digallussäure bezeichnete Substanz nicht erhalten werden.

Ich kann es hier nicht verschweigen, dass ein ähnlicher Zweifel mir auch bezüglich der mittelst Phosphoroxchlorid dargestellten Digallussäure gekommen ist, umsomehr als Schiff selbst gesteht, dieselbe noch niemals phosphorfrei in Händen gehabt zu haben. Statt sie mit wohlbestimmten Eigenschaften zu charakterisiren, vermuthet er nur deren Existenz und deren Identität mit dem natürlichen Tannin in Folge einiger indirecter Versuche. Hierüber kann ich jedoch nichts behaupten, da ich mich von der Richtigkeit der Untersuchungen Schiff's durch Wiederholung seiner Versuche weder überzeugt habe, noch es fernerhin zu thun gedenke.

Einen ausführlicheren Bericht über vorstehende Arbeiten werde ich in Kürze in der *Gazzetta chimica* veröffentlichen. Da die Resultate dieser Untersuchungen mir zur Genüge beweisend zu sein scheinen und Jedermann dieselben leicht wiederholen kann, so gedenke ich nicht wieder auf dieses Thema zurückzukommen.

Rom, Istituto chimico, im Juli 1879.

400. Fr. Landolph: Ueber die Einwirkung des Fluorbors auf Aceton.

(Eingegangen am 5. August.)

Ich habe bereits vor längerer Zeit dargethan, dass das Fluorbor auf organische Substanzen, die leicht Wasser verlieren, wasserentziehend einwirkt. Campher zum Beispiel wird wie durch Chlorzink in Cymol übergeführt. Gleichzeitig entstehen aber dabei noch andere, theils flüssige, theils gasförmige Kohlenwasserstoffe, deren Auftreten auf die Constitution des Camphers nicht unwichtige Schlüsse ziehen lassen. (*Comptes rendus de l'academie des sciences de Paris* du 2. Juillet 1877.)

Fluorbor kann übrigens auch so auf organische Substanzen einwirken, dass eine directe Spaltung dieser Körper in verschiedene Produkte stattfindet, ohne dass bei dieser Reaction eigentlich Wasser entzogen wurde. Ein solches findet statt bei der Einwirkung des Fluorbors auf Anethol, das geradeauf in zwei Verbindungen zerlegt wird, nämlich in Anisol und in einen der Formel $C_{11}H_{16}O$ entsprechenden Körper.

Auf gewisse Körperklassen, wie die Aldehyde und die Acetone, ist nun die Einwirkung des Fluorbors ganz anderer und eigenthümlicher Art, wie sogleich, was vorläufig das Aceton anbelangt, gezeigt werden soll.