

0.5215 g Sbst. in 17.64 g  $C_6H_6$ : 0.082° Gefrierpunkts-Erniedrigung.  
Mol.-Gew. Gef. 1838.

1.0214 g Sbst. in 17.64 g  $C_6H_6$ : 0.145° Gefrierpunkts-Erniedrigung.  
Mol.-Gew. Gef. 2037.

0.1489 g Sbst.: 0.3500 g  $CO_2$ , 0.0454 g  $H_2O$ . — 0.1108 g Sbst.: 0.0446 g  $SnO_2$ .

$C_{30}H_{14}Sn$  (372.9). Ber. C 64.39, H 3.73, Sn 31.83.  
Gef. » 64.10, » 3.41, » 31.71.

**25. Hermann Kunz-Krause und Paul Manicke: Über die beim pyrolytischen Abbau einiger cyclischer Oxy-säuren der Benzol-Reihe bestehenden Gesetzmäßigkeiten.**

[3. Mitteilung<sup>1)</sup>, aus dem Chem. Institut der Tierärztl. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1919.)

Als eine besondere Eigentümlichkeit der drei Phenol-carbonsäuren: Salicylsäure, Protocatechusäure und Gallussäure galt von jeher ihr Verhalten, in höherer Temperatur die Carboxylgruppe unter Übergang in das ihnen entsprechende Phenol (Phenol bezw. Brenzcatechin und Pyrogallol) als Kohlendioxyd abzuspalten.

Durch den einen von uns<sup>2)</sup> konnte dann zunächst für die 3.4-Dioxy-zimtsäure (Kaffeesäure) und später an der Oxy-cumarsäure<sup>3)</sup> der Nachweis geführt werden, daß auch diese Oxy-säuren der Styrol-Reihe in der gleichen Weise wie obige Phenol-carbonsäuren reagieren, indem sie beim Erhitzen — und zwar bei genau 200° — ihre Carboxylgruppe als Kohlendioxyd abspalten, und weiterhin, daß dieser Zerfall für die letztgenannten Säuren auch quantitativ genau der Formel entsprechend verläuft und durch Einleiten des abgespaltenen Kohlendioxyds in eingestelltes Barytwasser quantitativ festgelegt werden kann<sup>4)</sup>. Diese Ergebnisse ließen die weitere Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß jenes zuerst an den eingangs genannten Phenol-carbonsäuren der Benzol-Reihe beobachtete Verhalten eine allgemein gültige Eigenschaft überhaupt der cyclischen Oxy-carbon-

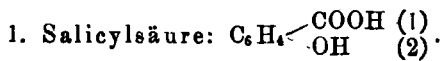
<sup>1)</sup> Zu Mitteilung (1) und (2) s. B. 30, 1617 [1897] u. 31, 1189 [1898].

<sup>2)</sup> H. Kunz-Krause, Beiträge zur Kenntnis der *Ilex paraguayensis* (Maté), Ar. 231, 613 (bezw. 632) [1893].

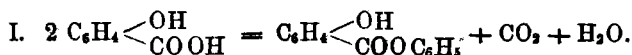
<sup>3)</sup> Derselbe, Über das Verhalten einiger Gruppen cyclischer Verbindungen zu metallischem Natrium, ebenda 236, 542 (bezw. 560) [1898].

<sup>4)</sup> Über die Ausführung des Verfahrens vergl. H. Kunz-Krause, Ar. 236, 560 [1898]; ders. u. Paul Schelle, ebenda 242, 271 [1904]; ders. u. Paul Manicke, ebenda 248, 700 [1910].

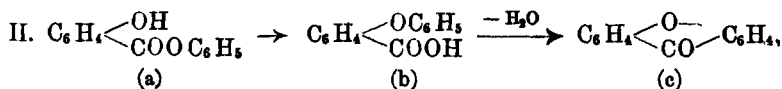
säuren darstellt. Damit ergab sich von selbst die Notwendigkeit, die Richtigkeit dieser Annahme außer an den Oxy-säuren der Benzol- und der Styrol-Reihe auch an sonstigen bekannten Oxy-säuren und diesen verwandten Verbindungen, wie den Cumarolen<sup>1)</sup>, d. h. den  $\delta$ -Lactonen der Oxy-säuren der Styrol-Reihe<sup>2)</sup>, und anderen geeigneten Verbindungen nachzuprüfen, um derart einen Einblick in die »den pyrolytischen Abbau dieser Verbindungen beherrschenden Gesetzmäßigkeiten« zu gewinnen.



Die Salicylsäure schmilzt bei 156—157° und zerfällt nach Klepl<sup>3)</sup> bei rascher Destillation zum Teil in Kohlendioxyd und Phenol, beim Erhitzen auf 200—220° dagegen in Kohlendioxyd und Salicylsäure-phenylester (Salol) nach der Gleichung:



Hiernach würden 2 Mol. Salicylsäure einem Mol. Kohlendioxyd entsprechen. Bei weiterem Erhitzen entsteht aus dem Salicylsäure-phenylester (a) nach den Angaben verschiedener Beobachter nacheinander infolge intramolekularer Umlagerung zunächst Salicylsäure-phenyläther (b) und weiterhin aus diesem durch Wasserabspaltung Xanthon (c):



bei welcher letzterer Umwandlung sonach zum Unterschied von der Salol Bildung lediglich ein Mol. Wasser, dagegen kein Kohlendioxyd abgespalten wird.

Da die Salicylsäure bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiert, so ist es notwendig, das Zersetzungsgefäß bis an seinen etwas verengten Halsteil in die Heizflüssigkeit einzutauchen und letztere möglichst rasch — innerhalb 10 Minuten — auf die Versuchstemperatur zu erhitzen. Nach halbstündigem Erhitzen wurde noch zur Überführung der letzten Reste Kohlensäure in das Barytwasser bis zum Erkalten des Zersetzungsgefäßes ein Gasstrom — Luft bezw. Wasserstoff — durch den Apparat geleitet.

<sup>1)</sup> B. 31, 1189 [1898]; vergl. auch Anm. 3, P. C. H. 58, 409 [1917].

<sup>2)</sup> Bei den Cumarolen ist die Abspaltung von Kohlensäure wegen ihrer Konstitution als Anhydride allerdings wenig wahrscheinlich.

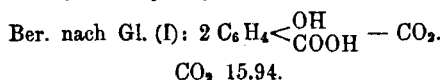
H. Kunz-Krause.

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 28, 217 [1883].

Hierbei ergaben sich folgende Befunde:

	Temperatur	Dauer der Einwirkung	Angewandte Substanz	Abgespaltene CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> in %	Reaktionsprodukt:
I.	250°	30'	0.8158	0.06033	7.40	Salol
II.	280°	30'	1.2685	0.12613	9.94	In den Zersetzungsprodukten ist neben Salol Phenol nachweisbar
III.	300°	30'	0.8715	0.09322	10.70	
IV.	320°	5'	1.0445	0.07680	7.35	In den Zersetzungsprodukten phenolartiger Geruch wahrnehmbar
V.	320°	30'	0.9642	0.1097	11.38	In den Zersetzungsprodukten Phenol nachweisbar
VI.	340°	30'	0.4860	0.06856	14.11	desgl.
VII.	350°	30'	0.9835	0.16452	16.73	desgl.

Aus diesen analytischen Befunden ergibt sich somit folgendes Bild für den fortschreitenden pyrolytischen Abbau der Salicylsäure bei Temperaturen von 250—350° unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen: I. Beim raschen Erhitzen auf 250° werden unter Abspaltung von je 1 Mol. Kohlensäure und Wasser nur 46.39 % der Salicylsäure in Salicylsäure-phenylester übergeführt<sup>1)</sup>.



Gef. CO<sub>2</sub> 7.395 (= 46.39 % der angewandten Menge Salicylsäure).

II. Beim Erhitzen auf Temperaturen über 250° erfährt die Menge des abgespaltenen Kohlendioxyds eine allmähliche Steigerung derart, daß bei

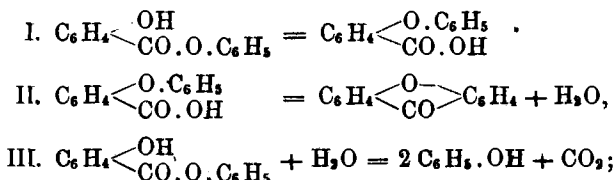
280°	. . . . .	9.94 % CO <sub>2</sub>
300°	. . . . .	10.70 » »
320°	. . . . .	11.38 » »
340°	. . . . .	14.11 » •
350°	. . . . .	16.73 • »

erhalten werden.

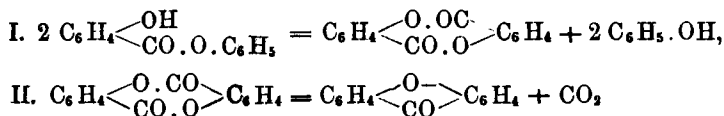
In den Zersetzungsprodukten über 280° waren kleine Mengen Phenol nachweisbar. Mit der Kohlendioxyd-Abspaltung steigt auch die Menge des nebenher entstehenden Phenols.

<sup>1)</sup> Vergl. Ernert, Patentschrift Nr. 62276 vom 19. April 1892. Ernert erhielt unter Einhaltung gewisser Bedingungen — durch Erhitzen von Salicylsäure auf hohe Temperaturen, am besten auf 230°, unter Abdestillieren des dabei entstehenden Wassers und möglichstem Luftausschluß — bis 75 % Salol.

Auf Grund seiner kritischen Untersuchung über den Verlauf der Umwandlung der Salicylsäure in Salicylsäure-phenylester bzw. -äther und insbesondere hinsichtlich des als Endphase entstehenden Xanthons (Diphenyl-keton-oxyd) ist Strohbach<sup>1)</sup> zu dem Ergebnis gekommen, daß diese Umwandlungen zum Teil wohl im Sinne der Graebeschen Auffassung gemäß den Gleichungen:



in der Hauptsache jedoch nach den von Seifert<sup>2)</sup> aufgestellten Umsetzungsgleichungen:



verlaufen. Da in den beiden Auffassungen des Reaktionsverlaufs somit die auch von uns festgestellte sekundäre Abspaltung von Phenol berücksichtigt ist, kann dieser Befund als Grundlage einer Entscheidung für die eine oder die andere der beiden Auffassungen nicht herangezogen werden.

Dagegen dürfte in den Ergebnissen der Analysen VI und VII, in denen der Höchstwert an abgegebener Kohlensäure erreicht wurde, die Annahme ihre Bestätigung finden, daß beim Erhitzen auf hohe Temperaturen 2 Mol. Salicylsäure lediglich ein Mol. Kohlensäure abspalten:

Berechnet nach der Gleichung:  $2 \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array} - \text{CO}_2:$

$\text{CO}_2$  15.94 %.

Gefunden: Mittel aus Analysen VI und VII:

$\text{CO}_2$  15.42 %.

Dieser Befund würde hinsichtlich der abgespaltenen Menge Kohlensäure wohl ebenso für die Graebesche Umsetzungsgleichung (III), wie für die Seifertsche Gleichung (II) sprechen, da beide Gleichungen von 2 Mol. Salicylsäure ausgehen. Dagegen weist das stets beobachtete Auftreten von nur geringen Mengen Phenol als Nebenprodukt darauf hin, daß unter den von uns beobachteten Versuchsbedingungen bei Temperaturen von 340–350° die

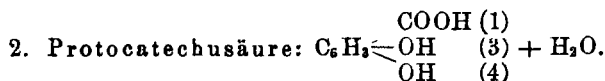
<sup>1)</sup> B. 34, 4136 [1901].    <sup>2)</sup> J. pr. [2] 31, 472 [1885].

Umwandlung der Salicylsäure in der Hauptsache im Sinne der Seifertschen Gleichungen und nur in untergeordnetem Grade nach den Graebeschen Gleichungen vor sich geht, da die nach beiden Auffassungen abgespaltene gleiche Menge (2 Mol.) Phenol nach der Graebeschen Gleichung (III) den Eintritt von nur 2 Mol., nach der Seifertschen Gleichung (I) dagegen von 4 Mol. Salicylsäure in die Reaktion voraussetzt.

### Ergebnis:

1. Unter den beobachteten Versuchsbedingungen wurden stets nur geringe Mengen Phenol erhalten.

2. Ebenso zerfällt auch bei rascher Destillation im Probierglas die Salicylsäure nach unseren mehrfachen Feststellungen — entgegen der allgemein im Schrifttum sich findenden Angabe — auch selbst teilweise durchaus nicht glatt in Kohlendioxyd und Phenol. Das Reaktionsprodukt enthält vielmehr auch in diesem Falle neben Salicylsäure-phenylester (Salol) und anderen Umsetzungsprodukten stets nur geringe Mengen Phenol.



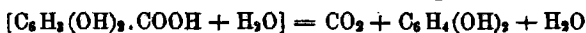
Die Protocatechusäure bildet gelbliche monokline Nadeln, die wasserfrei bei 199° schmelzen. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt bezw. bei der trocknen Destillation<sup>1)</sup> zerfällt sie in Kohlendioxyd und Brenzcatechin. Die durch Erhitzen der Salicylsäure auf verschieden hohe Temperaturen gewonnenen Einblicke in den Verlauf ihres pyrolytischen Abbaues ließen auch für die Protocatechusäure ähnliche Aufschlüsse über ihr Verhalten erwarten.

Hierbei ergaben sich folgende Befunde:

	Temperatur	Dauer der Einwirkung	Angewandte Substanz	Abgespaltene CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> in %	Reaktionsprodukt:
I.	200°	60'	0.8543	0.04661	5.46	Unvollkommene Zersetzung der Protocatechusäure
II.	200°	30' (währ 5 Min auf 230°)	0.7255	0.06855	9.45	desgl.
III.	230°	60'	0.7356	0.09871	13.42	Brenzcatechin und ein brauner, harzartiger Körper
IV.	300°	60'	0.6108	0.11791	19.30	Schwarzglänzende kohlige Masse

<sup>1)</sup> Graham-Otto, Lehrb. d. Chem.; org. Chem. (v. H. Kolbe), 2. Aufl. [1884], Bd. 2, S. 714; A. Strecker, A. 118, 311 [1861]; ders., Kurzes Lehrb. d. org. Chemie [1860], 520; Hlasiwetz u. Barth, A. 130, 340 [1864]; Schreder, B. 12, 1258 [1879]; Barth u. Schmidt, ibid. 1265.

Berechnet nach der Gleichung:



d. h. für den glatten Zerfall der Protocatechusäure in Kohlendioxyd und

Brenzcatechin:  $\text{CO}_2$ , 25.58.

Gef.  $\text{CO}_2$ , I. 5.46, II. 9.45, III. 13.42, IV. 19.30.

Die Untersuchung der im Zersetzungsgefäß zurückgebliebenen Reaktionsprodukte ergab, daß ein glatter Zerfall der Protocatechusäure in Brenzcatechin und Kohlendioxyd beim Erhitzen auf hohe Temperaturen im Sinne obiger Gleichung unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht stattfindet.

#### Verhalten der Protocatechusäure bei der trocknen Destillation.

Erhitzt man eine kleine Menge Protocatechusäure vorsichtig im Probierglas, so schmilzt sie zunächst zu einer gelblichen Flüssigkeit unter Absonderung feiner Wassertröpfchen und Entwicklung eines fast farblosen Dampfes, der sich am kälteren Teil des Probierglases zu winzig feinen Prismen verdichtet. Bei weiterem Erhitzen tritt allmählich eine dunklere Färbung ein, und unter gleichzeitiger Bildung einer schwarzen, kohligen Masse werden gelblich-rote Dämpfe ausgestoßen, die an den Wandungen des Probierglases zu gelbroten Krusten erstarren. In reichlicherer Ausbeute kann dieses oberhalb der Kohle abgeschiedene, mit winzigen feinen Prismen und dendridenartig verzweigten Kryställchen durchsetzte, orange-farbene bis rotbraune Reaktionsprodukt erhalten werden, wenn das mit einem engen, als Luftkühler wirkenden Glasrohr versehene Probierglas sofort in den heißen Teil der Flamme gebracht und stark erhitzt wird, wobei sich die mit ziemlicher Heftigkeit ausströmenden Dämpfe ihrer Hauptmenge nach in dem Glasrohre zu einem lebhaft roten Sublimate verdichten.

Für die weitere Untersuchung wurde das Reaktionsprodukt zunächst mit Wasser erschöpft, worin es nur zum Teil löslich ist. Der wäßrige Auszug hinterläßt einen braunen bis rötlichen, harzartigen Verdunstungsrückstand, der zum Teil von Benzol schon in der Kälte mit gelber Farbe gelöst wird. In der Benzollösung konnte Brenzcatechin nachgewiesen werden. Der in kaltem Benzol nur schwer bzw. nicht lösliche Anteil des wäßrigen Verdampfungsrückstandes stellt nach dem Trocknen ein fast geruchloses braunes Pulver von harzartiger Beschaffenheit dar, das oberhalb  $100^\circ$  zu sintern beginnt und bei etwa  $180^\circ$  zu einer dunkelrotbraunen Flüssigkeit schmilzt.

Der Körper ist in Chloroform nur schwer, in Alkohol und Aceton leicht und mit gelber Farbe löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine schön smaragdgrüne Färbung, die beim Übersättigen mit Natriumcarbonat einen violetten bis kirschroten Farbton annimmt: ein Verhalten, das vollkommen mit jener im Schrifttum vielfach angeführten Farbenreaktion gewisser — und zwar zur Gruppe der Protocatechu-Tannoide — gehöriger Tannoide übereinstimmt<sup>1)</sup>. Mit Natronlauge betupft, nimmt die Substanz eine rötliche bis dunkelgrüne Färbung an, und auf Zusatz von Wasser geht dieses Reaktionsprodukt mit rein grüner Farbe in Lösung. Die Lösung des Körpers in Chloroform nimmt beim Schütteln mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure eine schön braune bis blutrote Färbung an.

Protocatechusäure wie auch Brenzcatechin teilen dieses Verhalten nicht.

Deuteten schon diese Reaktionen darauf hin, daß in jenen Zerfallsprodukten ein unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen bisher noch nicht beobachteter Abkömmling der Protocatechusäure vorlag, dessen äußerst kennzeichnendes Verhalten zu Schwefelsäure wie auch zu Alkalien auf ein Kondensationsprodukt der Protocatechusäure und zwar im besonderen auf ein Glied aus der Reihe der Oxy-anthrachinone hinwies, so fand diese Vermutung ihre Bestätigung durch die Untersuchung des in Wasser unlöslichen Teiles des bei der Destillation der Protocatechusäure erhaltenen Reaktionsproduktes.

Sein in Wasser nicht löslicher Anteil bestand im wesentlichen aus einem roten, mit Kohle vermischten, in heißem Alkohol bis auf die kohligen Anteile löslichen Körper. Der Verdunstungsrückstand der blutrot gefärbten alkoholischen Lösung wurde zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Brenzcatechin wiederholt mit Benzol und hierauf noch mit Wasser behandelt. Von Äther wird der Körper mit gelbroter Farbe aufgenommen und hinterbleibt daraus in Form ebenso gefärbter Krusten. In Benzol und Chloroform ist er schwer, in Wasser so gut wie nicht löslich; löslich dagegen in Alkohol und Eisessig. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert er in kleinen orangeroten, teils gekreuzten, teils ordenssternartig vereinigten Prismen.

Die Lösung in Kalilauge ist rein violettrot gefärbt. In der ammoniakalischen Lösung erzeugen Calcium- und Bariumchlorid violettrote Niederschläge. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich der Körper wie mit den Ätzalkalien violettrot. Die Lösung in Chloroform nimmt,

---

<sup>1)</sup> H. Kunz-Krause, Fragmente zu einer Monographie der Tannoide P. C. H. 39, 53, 401, 421, 441, 913, 936 [1898].

mit konz. Schwefelsäure unterschichtet, zunächst eine von der Berührungsfläche der Flüssigkeiten ausgehende, prächtig violettblaue Zonenfärbung an, die beim Vermischen der Flüssigkeiten unter Entfärbung des Chloroforms in die Schwefelsäure übergeht.

Letztere Reaktionen, wie auch die Angabe von Nölting und Bourcart<sup>1)</sup>, wonach beim Erhitzen von 1 Tl. Protocatechusäure mit 25 Tln. Vitriolöl auf 140° eine sehr kleine Menge eines Körpers entsteht, »der sich wie Rufiopin verhält«, wiesen somit auf die Wesensgleichheit auch des von uns unter obigen Versuchsbedingungen auf dem Wege einfacher, trockner Destillation der Protocatechusäure erhaltenen roten Körpers mit dem von Liebermann und Chojnacki<sup>2)</sup> aus Opiansäure (Hemipinsäure) durch Erhitzen mit Vitriolöl auf 180° gewonnenen und als Rufiopin bezeichneten Isomeren der 22 möglichen Tetraoxy-anthrachinone hin. Diese Annahme fand durch die Analyse der Calciumverbindung des von uns gewonnenen Umsetzungsproduktes der Protocatechusäure ihre experimentelle Bestätigung. Die Calciumverbindung wird beim Versetzen der wäßrig-ammoniakalischen Lösung der roten Krystalle mit Calciumchlorid als violettroter, feinflockiger Niederschlag erhalten. Sie wird gegenüber der 1 Mol. H<sub>2</sub>O enthaltenden Bariumverbindung wasserfrei erhalten<sup>3)</sup> und eignet sich deshalb mehr als letztere zur Identifizierung des Rufiopins.

Die Calciumbestimmung als Calciumsulfat durch Abbrauchen des bei 100° bis zum Dauergewicht getrockneten Salzes mit konz. Schwefelsäure ergab folgende Werte:

0.0885 g Sbst.: 0.040 g CaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Ca. Ber. 12.90. Gef. 13.22.

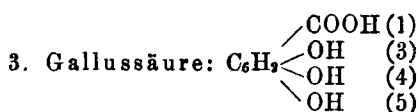
Ergab somit dieser Befund, wie das sonstige Verhalten des von uns auf obigem Wege erhaltenen pyrogenen Umsetzungsproduktes der Protocatechusäure seine Wesensgleichheit mit Rufiopin, so ist damit auch der experimentelle Nachweis erbracht, daß die Protocatechusäure auch ohne Mitwirkung von Schwefelsäure — allein durch schnelles Erhitzen — neben ihrem Zerfall in Kohlendioxyd und Brenzcatechin auch in einen Anthracen-Abkömmling und zwar in das als Rufiopin unterschiedene Tetraoxy-anthrachinon,  $\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ , überführbar ist. Wenn die Reaktion nicht quantitativ verläuft, das Rufiopin deshalb von uns bisher nur erst in geringer Ausbeute erhalten werden konnte, so ist dies auf die

<sup>1)</sup> Bl. 37, 395 [1882]; s. auch Beilstein, 3. Aufl., Bd. II, 1740; 2. Aufl., Bd. II, 1111.

<sup>2)</sup> A. 162, 323 [1872]. <sup>3)</sup> Beilstein, 3. Aufl., Bd. III, 437.



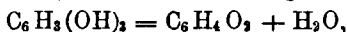
unvermeidbare, nebenhergehende Bildung von harzartigen Kondensationsprodukten zurückzuführen, die, nach ihren eigentümlichen Reaktionen zu schließen, zweifellos als Zwischen- bzw. Folgestufen in der fortschreitenden Umwandlung der Protocatechusäure zu Rufiopin und möglicherweise auch noch anderen Oxy-anthrachinonen und höher molekularen weiteren Abkömmlingen von solchen anzusprechen sind.



Die Gallussäure schmilzt unter Zersetzung bei etwa 220°. Unterhalb dieser Temperatur — bei 210—215° — tritt, entgegen der Angabe bei Heppe<sup>1)</sup>, nur eine geringe Abspaltung von Kohlendioxyd ein. In Übereinstimmung mit diesem Befunde steht die Beobachtung von Robiquet<sup>2)</sup>, wonach selbst bei mehrstündigem Erhitzen der Gallussäure auf 210° nur Spuren von Pyrogallol und Kohlendioxyd auftreten und die als Rückstand hinterbleibende grüne Masse lediglich aus Gallussäure besteht. Wird die Gallussäure dagegen über 220° erhitzt, so gerät sie bei 225—230° ins Sieden und zerfällt völlig in je 1 Mol. Kohlendioxyd und Pyrogallol gemäß der Gleichung:



Das Pyrogallol zerfällt dann bei weiterem Erhitzen glatt in Wasser und Melangallussäure<sup>3)</sup> (Gallhuminsäure, Metagallussäure),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , nach der Gleichung:



die im Zersetzungsgefäß als schwarze, glänzende, amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkalien dagegen lösliche Masse zurückbleibt.

Zur quantitativen Ermittlung der bei der vollständigen Zersetzung der Gallussäure abgespaltenen Menge Kohlendioxyd ist es — ähnlich wie bei der pyrolytischen Zersetzung der Protocatechusäure — erforderlich, die Heizflüssigkeit möglichst rasch auf 250° zu erhitzen und diese Temperatur 1 Std. hindurch einzuhalten. Während der Dauer des Versuches wurde ein sorgfältigst von Kohlendioxyd befreiter Wasserstoffstrom langsam durch den Apparat geleitet. Die Untersuchung der Gallussäure führte zu folgendem Ergebnis:

0.6047 g Sbst.: 0.1371 g  $\text{CO}_2$ .

$\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{COOH} = \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$ . Ber.  $\text{CO}_2$  23.40. Gef.  $\text{CO}_2$  22.67.

<sup>1)</sup> Chemische Reaktionen, Leipzig 1875, S. 136: »Bei langsamem und vorsichtigem Erhitzen auf 210—215° zerfällt die Gallussäure glatt auf in Kohlensäure und Pyrogallol.«

<sup>2)</sup> J. pr. [3] 11, 489 [1837].

<sup>3)</sup> Pelouze, A. 10, 167 [1834].

Dieser Befund entspricht in befriedigender Annäherung dem für die Bildung von Pyrogallol aus Gallussäure berechneten Werte. Damit ist auch experimentell erwiesen, daß die Aufspaltung der Gallussäure in Kohlendioxyd und Pyrogallol, bezw. Melangallussäure durch Erhitzen auf 240–250° quantitativ und damit restlos erreicht wird.

#### Verhalten der Gallussäure bei der trocknen Destillation.

Nach den zurzeit im Schrifttum vorliegenden Angaben sind bisher als Produkte der trocknen Destillation der Gallussäure teils nur Kohlendioxyd und Pyrogallol<sup>1)</sup>, teils nach Pelouze<sup>2)</sup> bei raschem Erhitzen der Säure auf 240–250°: Wasser, Kohlendioxyd und nicht flüchtige Gallhuminsäure, und zwar in diesem Falle ohne gleichzeitige Bildung von Pyrogallol, beobachtet worden. Anderweite, insbesondere charakteristisch gefärbte Umsetzungsprodukte scheinen somit bisher beim Erhitzen der Gallussäure noch nicht zur Beobachtung gekommen zu sein. Demgegenüber gelang bereits vor Jahren dem einen von uns<sup>3)</sup> gelegentlich der Identifizierungsversuche von aus Tannoiden gewonnener Gallussäure, durch schnelles Erhitzen ein hochziegelrot gefärbtes Sublimat zu erhalten, dessen Färbung auf Rufigallussäure und damit auf Beziehungen zu den Oxy-anthrachinonen hinvies. Die weiterhin berichteten Ergebnisse haben nunmehr die Richtigkeit jener damaligen Annahme bestätigt.

Erhitzt man eine geringe Menge Gallussäure im Probierglas vorsichtig über einer kleinen Flamme, so setzt sich neben Wasser am kälteren Teil des Probierglases ein Sublimat von Pyrogallol in Form farbloser Blättchen oder auch Nadeln an. Bei weiterem vorsichtigen Erhitzen geht der noch nicht sublimierte Anteil der Säure allmählich in eine schwarze Masse, die oben bereits erwähnte Melangallussäure, über. Wird dieses schwarze Reaktionsprodukt im heißen Teil der Flamme stärker erhitzt, so sublimiert ein schön zinnoberrot gefärbter, aus mikroskopischen Prismen bestehender Körper, der in kurzer Zeit den oberen kälteren Teil des Probierglases ringsum bedeckt. Die Ausbeute an diesem roten Umsetzungsprodukt der Gallussäure kann leicht dadurch erhöht werden, daß man die

<sup>1)</sup> Carl Wilhelm Scheele, *Opuscula* 2, 224 [1785]; Braconnot und Gmelin, *A.* 1, 26 [1832].

<sup>2)</sup> *A.* 10, 154 [1834].

<sup>3)</sup> H. Kunz-Krause, 1898; *Fragmente zu einer Monographie der Tannoiden*, a. a. O.; vergl. auch *Pyrolyse der Protocatechusäure*.

Säure zunächst schmilzt und das Probierglas alsdann durch Einbringen in den heißesten Teil der Flamme stark erhitzt. Unter gleichzeitiger Schwarzfärbung der Säure setzt alsdann augenblicklich eine derart starke Sublimation ein, daß das Reaktionsprodukt in Form dichter, roter Dämpfe aus dem Probierglase entweicht. Größere Mengen dieses roten Körpers lassen sich mühelos durch Erhitzen der Gallussäure in einer kleinen Retorte gewinnen, in deren ansteigenden Hals ein etwa meterlanges, enges Glasrohr eingesetzt ist, in dem dann die Dämpfe sich restlos krystallinisch verdichten.

Bei der in dieser Weise geleiteten Sublimation entstehen nebenher stets auch kleinere Mengen Pyrogallol, das dem roten Reaktionsprodukt leicht durch kaltes Wasser entzogen werden kann, während der hierbei ungelöst bleibende rote Körper leicht von Aceton aufgenommen wird. Nach wiederholtem Lösen in Aceton und jedesmaliger Filtration hinterläßt die Acetonlösung das rote Reaktionsprodukt in Form kleiner, dunkelziegelroter Krystalle, die beim Erhitzen in Form gelb- bis zinnoberroter Nadeln sublimieren. Der Körper ist in Chloroform völlig, in Wasser fast unlöslich, in siedendem Alkohol und in Äther schwer, in Aceton dagegen leicht löslich. Verdünnte Kalilauge löst ihn mit violetter, konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, während konz. Kalilauge ihn indigblau färbt. Beim Übergießen mit Barytwasser entsteht eine unlösliche blaue Masse. In schmelzendes Kaliumhydroxyd eingetragen, entsteht eine schön grüne Schmelze, deren Farbe beim Stehen an der Luft in violett umschlägt. Konnte es nach diesen kennzeichnenden Reaktionen keinem Zweifel mehr unterliegen, daß in dem fraglichen pyrogenen Umwandlungsprodukt der Gallussäure das als Rufigallussäure unterschiedene Isomere der bisher bekannten Hexaoxy-anthrachinone vorlag, so fand diese Annahme durch die Elementaranalyse ihre Bestätigung.

Die Verbrennung der über Schwefelsäure bis zum Dauergewicht getrockneten Substanz im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd ergab folgende Werte:

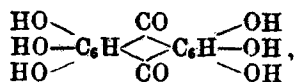
0.1098 g Sbst.: 0.2010 g  $\text{CO}_2$ , 0.0380 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 49.41, H 3.53

Gef. » 49.92, » 3.85.

Durch diese Ergebnisse darf somit der Nachweis als einwandfrei erbracht betrachtet werden, daß in analoger Weise, wie die Protocatechusäure durch einfaches Erhitzen in Rufiopin überführbar ist, auch die Gallussäure — ohne Mitwirkung von Schwefelsäure — durch geeignetes einfaches Erhitzen in das

von Robiquet<sup>1)</sup> als Rufigallussäure bezeichnete 1.2.3.5.6.7-Hexa-oxy-anthrachinon,



überführbar ist.

Diesen beiden, lediglich auf dem Wege des pyrolytischen Abbaues erzielten Überführungen der Protocatechusäure in Tetraoxy-anthrachinon (Rufiopin) und der Gallussäure in 1.2.3.5.6.7-Hexa-oxy-anthrachinon (Rufigallussäure) dürfte um so größere Bedeutung beizumessen sein, als damit experimentell ein weiterer Beweis für die Überführbarkeit von Benzol-Derivaten in Anthracen-Abkömmlinge auf rein pyrogenem Wege, d. h. ohne Mitwirkung eines Kondensationsmittels, und somit auch eine Erklärung mehr für ihr gemeinsames Auftreten, u. a. im Steinkohlenteer, erbracht ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Dresden, im November 1919.

## 26. Heinrich Wieland und Euklid Sakellarios: Die Nitrierung des Äthylens.

[Aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1919.)

Die Weiterentwicklung unserer Anschauungen über die Reaktionsweise des Benzols und seiner Derivate wird durch das Bestreben beherrscht, von den ungesättigten Grundkohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe, den Olefinen aus, zu ihrem Verständnis zu gelangen. Wir stehen auf der Grundlage der Kekulé'schen Benzolformel; den sogenannten »aromatischen« Charakter der drei Kohlenstoff-Doppelbindungen suchen wir im Sinne Thieles durch teilweisen inneren Ausgleich der die Additionen vermittelnden Partialvalenz zu erfassen. Neben der für das Benzol und einen Teil seiner Derivate charakteristischen geringen Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Olefinreihe besteht fast auf der ganzen Linie zwischen aromatischen und olefinischen Verbindungen der bekannte Gegensatz: Die Substitution, die Addition. Die Erklärung für diesen grundlegenden

<sup>1)</sup> A. 19, 204 [1836]; Schiff, *ibid.* 163, 218 [1872]; Löwe, Z. 1870 128.