©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren.

Von **C. Senhofer** und **C. Brunner.**

Dritte Abhandlung.

Verhalten von Pyrogallussäure und Gallussäure gegen kohlensaures Ammon.

In unserer ersten Abhandlung hatten wir schon darauf hingewiesen, dass das Phenol nur spurenweise durch kohlensaures Ammon in Salicylsäure übergeführt werden konnte, während aus Resorcin und Dioxybenzoësäure durch die gleiche Behandlung Mono-, respective Dicarbonsäuren reichlich erhalten wurden.

Es hatte uns diese Thatsache den Gedanken nahe gelegt, dass vielleicht eine grössere Anzahl von Hydroxylen die Einführung von Carboxylgruppen begünstige.

Das Verhalten des Orcins gegen kohlensaures Ammon konnte obige Vermuthung eher bestärken als abschwächen und so wandten wir uns, um die Brauchbarkeit der Reaction weiter zu prüfen, zur Pyrogallussäure.

Die käufliche Pyrogallussäure wurde, um sie sicher von jeder Verunreinigung mit einer Säure zu befreien, in Wasser gelöst und unter Zusatz von frisch gefälltem kohlensauren Baryt mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt beim Destilliren ein dickflüssiges Liquidum, das bald zu einer schwach gelb gefärbten, krystallinischen Masse erstarrt. Diese wurde so lange im Vacuum über Schwefelsäure sich selbst überlassen, bis ihr Gewicht constant blieb und hierauf in gleicher Weise, wie wir es in diesen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Berichten Band LXXXI, II. Abtheilung, März-Heft vom Orcin angegeben haben, der Einwirkung von kohlensaurem Ammon ausgesetzt.

Die Erscheinungen beim Öffnen des Digestors sind gleichfalls dieselben. Es verbreitete sich ein sehr widerlicher Geruch, der Inhalt ist intensiv roth gefärbt und mehr ein Krystallbrei als eine Flüssigkeit. Er wurde möglichst rasch in einen bedeutenden Überschuss von verdünnter Schwefelsäure gebracht. Es resultirt so ein gelb gefärbtes Liquidum, in welchem helle Flocken suspendirt erscheinen, während bei einem geringeren Schwefelsäureüberschuss die Färbung eine dunkelviolette ist. Lässt man die Flüssigkeit, welche sich durch die Überführung der bedeutenden Menge kohlensauren Ammons in die entsprechende Schwefelsäureverbindung ziemlich erwärmt hat, vollständig erkalten, so erfolgt eine reichliche krystallinische Ausscheidung und durch Abpressen derselben kann schon eine Trennung der Hauptmasse der neuen Producte einerseits und der unzersetzten Pyrogallussäure andererseits bewerkstelligt werden.

Im Laufe der Untersuchung hat es sich ergeben, dass diese Trennung schönere Präparate liefert und dann vortheilhaft ist, wenn man in erster Linie auf die Darstellung der später zu erwähnenden Dicarbonsäure hinarbeitet, dass aber dadurch zugleich ein Theil der sich bildenden Monocarbonsäure in der Lösung zurückbleibt. Da wir die neugebildete Säure erst kennen lernen mussten, und auch die sich bildende Menge derselben wenigstens annäherungsweise ermitteln wollten, zogen wir es vor, die gebildete Säure von der unveränderten Pyrogallussäure dadurch zu trennen, dass wir die stark saure Flüssigkeit ohne Separirung der ausgeschiedenen Krystallmasse durch wiederholte Behandlung mit Äther erschöpften und die vereinigten ätherischen Auszüge mit einem Überschuss von frisch gefälltem, in Wasser suspendirten kohlensauren Baryt durchschüttelten. Die getrennte wässerige Flüssigkeit wurde so lange mit neuen Mengen von Äther behandelt, bis beim Abdestilliren desselben kein nennenswerther Rückstand hinterblieb.

Die vereinigten Äthermengen hinterlassen beim Verdampfen Pyrogallussäure und zwar 30—40 % der ursprünglich verwendeten Menge.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die wässerige Lösung enthält neben dem Überschuss des zugesetzten kohlensauren Baryts die Barytsalze der gebildeten Säuren und muss bald nach der Abtrennung des Äthers mit so viel Salzsäure versetzt werden, dass diese ausreichen würde, die ganze Menge des ursprünglich zugesetzten kohlensauren Baryts zu lösen. Unterlässt man dies, so beginnt an der Oberfläche der neutralen Flüssigkeit bald die Bildung einer dunkeln Ausscheidung als Zeichen einer beginnenden Zersetzung. Die saure Lösung, in der sich die Einwirkung der Salzsäure durch massenhafte Ausscheidung einer krystallinischen Substanz kennzeichnet, wird mit Äther ausgeschüttelt und der getrennte Äther abdestillirt. Er hinterlässt hiebei dicke Krusten einer schwach bräunlich gefärbten Substanz, deren Löslichkeit in Wasser schon andeutet, dass sie keine einheitliche ist.

Durch öfter wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr viel Wasser — wir verwendeten jedesmal die hundertfache Wassermenge unter vollständiger Beseitigung der Mutterlaugen — kann die schwerer lösliche Substanz vollkommen rein erhalten werden, doch gelang es nicht, durch fractionirtes Krystallisiren auch die leichter lösliche Verbindung frei von der schwerer löslichen darzustellen.

Günstiger verläuft die Trennung beider Substanzen, wenn man den Rückstand der Ätherdestillation in kochendem Wasser aufnimmt und mit so viel kohlensaurem Baryt versetzt, dass die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt. Es entstehen dabei die Barytsalze beider gebildeten Säuren, von denen das eine in kochendem Wasser sehr schwer, das andere leichter löslich ist. Man trennt durch das Filter, kocht den festen Rückstand nochmals mit Wasser aus und vereinigt beide Lösungen.

Wir geben vorerst die weitere Behandlung des Filterrückstandes (*a*) wieder, bevor wir auf die Verarbeitung der vereinigten Filtrate (*b*) eingehen.

Der Filterrückstand (*a*) ist etwas grau gefärbt und unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch. Er wurde mit viel Wasser gekocht und so lange mit Salzsäure versetzt, bis eine vollständige Lösung erfolgt war. Nach dem Erkalten findet eine massenhafte Ausscheidung von feinen Nadeln statt. Erst durch wiederholtes Schütteln mit viel Äther konnten diese in Lösung gebracht

werden. Der Rückstand, den der Äther beim Destilliren hinterlässt, wird in Wasser aufgenommen, mit Thierkohle gekocht, filtrirt und sich selbst überlassen.

Beim Erkalten scheiden sich sehr feine, weiche Nadeln so dicht gedrängt aus, dass die ganze Flüssigkeit zu gelatiniren scheint. Nach dem Abfiltriren und Trocknen an der Luft stellen sie eine seideglänzende, lockere Masse dar, deren Menge 10—12 % der ursprünglich verwendeten Pyrogallussäure beträgt.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	I.	II.
C	44·78	44·83
H	2·98	3·02

Die lufttrockene Substanz verlor im Wasserbade 20·03, respective 19·82 Procent Krystallwasser, daraus berechnet sich für die bei 100° getrocknete Substanz die Formel $C_8H_6O_7$, für die lufttrockene die Formel $C_8H_6O_7 + 3H_2O$, erstere verlangt 44·86 Procent C und 2·80 Procent H, letztere 20·15 Procent Krystallwasser. Obige Formel entspricht einer Trioxyphtalsäure.

Wir haben zur Controlle einige Salze dargestellt und analysirt:

Neutrales Barytsalz. Die freie Säure wird in wässeriger Lösung bei Siedhitze mit so viel kohlensaurem Baryt versetzt, dass die Flüssigkeit noch stark sauer bleibt. Schon während des Kochens scheidet sich ein grau gefärbtes Pulver aus, das aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht. Sowohl in kaltem, wie in heissem Wasser ist es sehr schwer löslich. Das lufttrockene Salz verliert bei 120° nichts an Gewicht und entspricht so der Formel $C_8H_4O_7Ba + H_2O$.

Bei der Analyse gab es:

	Berechnet	Gefunden
C.....	26·16	26·04
H	1·63	1·88
Ba..	37·32	37·02

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die bei 120° getrocknete Verbindung verliert bei allmälig steigender Temperatur getrocknet, erst bei 180° so viel an Gewicht, als dem Krystallwassergehalte obiger Formel entspricht. Doch scheint mit dem Verluste des Krystallwassers eine Zersetzung der Substanz Hand in Hand zu gehen, da sie bei jener Temperatur wenn auch sehr langsam, doch constant weiter an Gewicht abnimmt.

Kalksalz. Erhitzt man eine wässerige Lösung der freien Säure mit so viel kohlensaurem Kalk, dass die Lösung noch stark sauer reagirt, so scheiden sich beim Erkalten sehr gut ausgebildete flache Prismen aus, die röthlich gefärbt erscheinen. Sie wurden auf dem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Das Salz ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und entspricht lufttrocken der Formel $C_8H_4O_7Ca + 6\ H_2O$.

Es verliert bei 100° getrocknet $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden	
$4^1/_2 H_2O$.	22·50	22·60	22·47

Das bei 100° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

	$C_8H_4O_7Ca + 1^1/_2 H_2O$	Gefunden	
C.....	34·41	34·55	34·36
H	2·51	2·53	2·60
Ca..	14·34	14·58	—

Silbersalz. Versetzt man eine Lösung der freien Säure in sehr verdünntem Alkohol mit salpetersaurem Silber, so bildet sich ein amorpher, weisser Niederschlag, der am Lichte rasch blaugrau wird. Dieser wurde abfiltrirt, gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Analysirt gab das Salz:

	$C_8H_4O_7Ag_2$	Gefunden
C....	22·43	22·08
H	0·94	1·24
Ag...	50·46	49·98

Kalisalz. Die Verbindung wurde erhalten durch Neutralisiren der freien Säure mit Ätzkali, sie krystallisirt in feinen Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind und der Formel $C_8H_4O_7K_2 + 2H_2O$ entsprechen. Das bei 150° getrocknete Salz gab:

	$C_8H_4O_7K_2$	Gefunden
C.	33·10	33·08
H	1·38	1·77
K	26·90	26·73

Das lufttrockene Salz verlor bei obiger Temperatur 2 Mol. Krystallwasser.

	$C_8H_4O_7K_2+2H_2O$	Gefunden
$2\,H_2O$	11·04	11·29

Wir haben versucht, dadurch ein basisches Salz der Säure herzustellen, dass wir die heiss concentrirte Säurelösung in einen Überschuss von Barytwasser eintrugen.

Bei vollständigem Ausschluss der Luft bildet sich hiebei ein weisser Niederschlag; es gelang uns aber nicht, denselben genügend auszuwaschen und zu trocknen, ohne dass eine intensive Blaufärbung eintrat. Selbst als wir unter den Vorsichtsmassregeln arbeiteten, welche Hlasiwetz zur Darstellung des vierbasischen Baryumsalzes der Gallussäure angibt, erhielten wir ein dunkelblaues Pulver, das aus verschiedenen Darstellungen stammend, keine ganz gleiche Zusammensetzung zeigte. Am meisten stimmen die Analysen dafür, dass der Körper der Formel

$$C_6H_2 \left| \begin{array}{l} OH \\ \left.\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right\} Ba \\ \left.\begin{array}{l} COO \\ COO \end{array}\right\} Ba \end{array} \right.$$

entspricht, dass er aber durch den schwer ganz zu vermeidenden Einfluss der Atmosphäre sich etwas verändert hat.

Durch die angeführte Analyse der freien Säure wie ihrer Salze erscheint die oben gegebene Formel sichergestellt. Wir bezeichnen die besprochene Säure als Gallocarbonsäure.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In kochendem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, sehr schwer aber in kaltem.

Bei 0° bedarf sie über 2000 Theile Wasser zur Lösung. Äther, besonders aber Alkohol nehmen sie leichter auf.

Erhitzt man die Säure in concentrirter Schwefelsäure auf 140°, so scheidet sie sich beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert aus. Der Schmelzpunkt liegt über 270°, konnte jedoch nicht genau bestimmt werden, da eine Kohlensäureabspaltung schon vor dem Schmelzen sich nachweisen lässt. Die Säure gibt mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung eine violette, mit concentrirter, eine grünbraune Farbenreaction. Mit Eisenoxydulsalzen bleibt sie erst farblos und geht dann beim Stehen an der Luft in violett über, wobei sich allmälig ein dunkel gefärbter Niederschlag ausscheidet. Erhitzt man Gallocarbonsäure, in Wasser gelöst, mit überschüssigem kohlensauren Kalk an der Luft, so wird der Bodensatz roth-violett gefärbt. Dieselbe Erscheinung tritt schon in der Kälte ein, wenn man statt Kalk käufliche kohlensaure Magnesia verwendet. Das analoge Barytsalz wird nur grau. Übergiesst man die freie Säure mit einem Überschuss von Ammon, so entsteht eine gelb gefärbte Lösung, in welcher durch doppelt-kohlensauren Baryt und Kalk intensiv violette Niederschläge gebildet werden. Schon gewöhnliches Brunnenwasser vermag durch seinen Kalkgehalt obige Reaction hervorzurufen. Chlorbaryum, Chlorcalcium erzeugen in der ammoniakalischen Lösung mehr blauviolette Fällungen. In einem Überschuss von Ätzkali löst sich die Säure klar mit gelbbrauner Farbe. Bei längerem Stehen an der Luft tritt eine Zersetzung ein, in Folge welcher auf Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure keine Ausscheidung der schwer löslichen Säure mehr erfolgt. Versetzt man die Lösung des neutralen Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupfer, salpetersaurem Silber, essigsaurem Blei, so entstehen amorphe Niederschläge. Auch die freie Säure gibt mit obigen Salzen nicht krystallinische Ausscheidungen. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte gefällt. Mit alkalischer Kupferlösung entsteht auch beim Kochen kein Niederschlag, wohl aber wird die Flüssigkeit schön grün gefärbt.

Die Flüssigkeit, welche von dem sehr schwer löslichen Barytsalze der oben beschriebenen Säure abfiltrirt worden war — ver-

einigte Filtrate (*b*) — ist gelb gefärbt und scheidet, falls sie nicht allzu verdünnt ist, beim Erkalten harte, prismatische Krystalle ab. Es ist vortheilhaft, diese Ausscheidung nicht abzuwarten, sondern noch warm unter beständigem Umrühren mit so viel neutralem essigsauren Blei zu versetzen, dass ein deutlicher Niederschlag entsteht, von letzterem rasch durch das Filter zu trennen und das Filtrat mit sehr viel Salzsäure anzusäuern. Beim Erkalten schiessen Krystallnadeln an, welche die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Sie wurden von der Mutterlauge abgepresst, letztere mit Äther erschöpft und der Rückstand, den der Äther beim Abdestilliren hinterliess, mit dem Pressrückstande vereinigt, zuerst aus verdünntem Alkohol, hierauf 2—3mal aus Wasser umkrystallisirt.

Die ausgeschiedene Verbindung, deren Menge 50—55 % der ursprünglich verwendeten Pyrogallussäure beträgt, bildet seideglänzende Nadeln, ihre Lösung röthet Lakmus stark und besitzt vorherrschend einen herben Geschmack.

Die bei 110° im Kohlensäurestrom getrocknete Substanz gab bei den Analysen folgende Zahlen:

	I	II	III	IV	V
C.	49·36	49·20	49·42	49·33	49·21
H	3·56	3·68	3·71	3·61	3·68

Aus obigen Zahlen berechnet sich zunächst die Formel der Gallussäure $C_7H_6O_5$, welche C 49·41 und H 3·53 verlangt und thatsächlich hat die untersuchte Säure dem äusseren Aussehen nach mit der Gallussäure viel Ähnlichkeit. Die lufttrockene Substanz nimmt im unzerriebenen Zustande im Wasserbade kaum merklich an Gewicht ab. Im Kohlensäurestrom auf 110° erhitzt, erleidet sie ziemlich schnell eine Gewichtsabnahme bis zu circa 3·5 %, von da ab werden die Gewichtsverluste sehr klein, dauern aber noch weiter fort. Dabei lagert sich in der Röhre, in welcher das Trocknen vorgenommen wird, ein Sublimat ab, als Beweis, dass ein Theil der Verbindung sich langsam verflüchtigt.

Obiger Wasserverlust würde einem Krystallwassergehalte von 1 Mol. auf 3 Mol. der Säure entsprechen, da sich aus der

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Formel $3C_7H_6O_5 + H_2O$ für H_2O 3·41 % berechnen. Zur schärferen Bestimmung des Krystallwassergehaltes haben wir die Säure auch lufttrocken analysirt und dabei folgende Resultate erhalten:

	$3\,C_7H_6O_5 + H_2O$	Gefunden		
C..	47·73	47·76	47·73	47·51
H	3·80	3·93	3·92	3·72

Erhitzt man die Säure mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 140°, so löst sie sich. Wird dann die schwachbraun gefärbte Flüssigkeit nach dem Erkalten in Wasser gegossen, so bleibt die saure Lösung klar und erst nach langem Stehen bemerkt man eine minimale Ausscheidung einer schwarzen amorphen Masse, welche wegen ihrer geringen Menge — 0·12 % der verwendeten Säure — nicht genau untersucht werden konnte, die sich aber nach den qualitativen Reactionen nicht als Rufigallussäure erwies. Selbst die Säure, welche den letzten Mutterlaugen entstammte, lieferte unter denselben Umständen nur 0·28 % unlöslichen Rückstand. Steigert man bei obiger Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure die Temperatur höher, so tritt die Zersetzung der Säure unter lebhafter Gasentwicklung ein.

Da die Gallussäure unter gleichen Verhältnissen 60—70 % Rufigallussäure liefert, so ist dadurch ein so charakteristischer Unterschied zwischen beiden Verbindungen gegeben, dass die neu dargestellte Säure als eine Isomere der Gallussäure angesprochen werden muss. Wir bezeichnen sie, um an ihre Abstammung zu erinnern, als Pyrogallocarbonsäure.

Die Säure löst sich am leichtesten in Alkohol, weniger leicht in Äther, am schwersten in kaltem Wasser. 767 Theile Wasser von 12·5° C. vermögen 1 Theil der Säure in Lösung zu halten.

Die kalt concentrirte Lösung der Säure gibt folgende qualitative Reactionen:

Mit sehr verdünntem Eisenchlorid wird sie violett, mit concentrirtem grünbraun; mit Eisenoxydulsalzen bleibt sie anfangs farblos und wird nach längerem Stehen violett. Mit salpetersaurem Silber bleibt die Flüssigkeit farblos, erst allmälig

findet Reduction statt. Mit Chlorkalklösung tritt vorübergehend eine violette Färbung ein, die später braun wird. Mit Ätzbaryt und Kalkwasser entstehen blaue Fällungen, die anfangs so fein vertheilt sind, dass die Flüssigkeit klar erscheint. Alkalische Kupferlösung wird in der Kälte grün gefärbt, beim Kochen reducirt. Mit ammoniakalischer Silberlösung tritt aber schon in der Kälte Reduction ein. Übergiesst man eine Probe der festen Substanz mit starker Kalilauge, so färbt sich dieselbe, besonders schnell beim Kochen dunkelbraun und Salzsäure bringt in der erkalteten Flüssigkeit keine Ausscheidung mehr hervor.

Von Salpetersäure (spec. Gew. 1·26) wird die Säure unter Bräunung und Gasentwickelung rasch zersetzt. In einer kalt bereiteten Lösung der trockenen Substanz mit concentrirter Schwefelsäure erzeugen minimale Quantitäten von Salpetersäure eine schön violette Färbung, die allmälig in Braun übergeht.

Wir haben von der Pyrogallocarbonsäure folgende Salze dargestellt und analysirt.

Barytsalz. Trägt man in eine kochende, ziemlich concentrirte wässerige Lösung der freien Säure frisch gefällten kohlensauren Baryt ein, bis die Flüssigkeit neutral geworden ist, filtrirt ab und lässt erkalten, so scheiden sich gelbgefärbte, harte Prismen aus. Es ist am besten das Filtrat im vollgefüllten und luftdicht verschlossenen Gefässe erkalten zu lassen, weil bei Zutritt der Luft das Salz in wässeriger Lösung sich zersetzt. Beim Umkrystallisiren ist es am vortheilhaftesten, die Krystalle in das kochende Wasser einzutragen. Das trockene Salz verändert sich beim Liegen an der Luft nicht.

Die lufttrockene Substanz gab bei der Analyse:

	$C_{14}H_{10}BaO_{10}+5H_2O$	Gefunden	
		I	II
C...	29.73	29·66	29·68
H	3·54	3·60	3·66
Ba	24·25	24·14	24·08

Das bei 100° im Kohlensäurestrome getrocknete Salz gab analysirt:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

	$C_{14}H_{10}BaO_{10}$	Gefunden I	Gefunden II
C..	35·37	35·18	35·54
H	2·11	2·33	2·14
Ba	28·84	28·90	28·72

Trocknet man die Verbindung an der Luft, so wird sie oberflächlich grau und erhält dabei fast Metallglanz.

Kalksalz, dargestellt wie das Barytsalz, ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich und bildet zu harten Körnern vereinigte Krystallaggregate. Die wässerige Lösung reagirt deutlich sauer.

Bei 100° getrocknet, verlor die Substanz nichts an Gewicht und gab bei der Analyse:

	$C_{14}H_{10}CaO_{10} + 4H_2O$	Gefunden
C.	37·33	37·13
H	4·00	4·08
Ca....	8·89	8·85

Bei 115° getrocknet, verlor es 16·48 % Krystallwasser, aus obiger Formel berechnet sich für 4 Mol. 16·00 %.

Kalisalz. Bringt man zu einer ätherischen Lösung der freien Säure so viel alkoholisches Kali, dass die Reaction der Mischung noch sauer bleibt, so scheiden sich schwach gelb gefärbte Flocken aus, die unter dem Mikroskope aus feinen Nadeln bestehen. Dieselben wurden am Filter gesammelt, mit einem Gemisch aus Alkohol und Äther gewaschen, hierauf abgepresst und im Vacuum getrocknet. So dargestellt, verlor die Verbindung bei 100° nichts an Gewicht, und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	$C_7H_5O_5K + H_2O$	Gefunden
C.	37·17	37·04
H	3·10	3·07
K	17·26	17·38

Die Substanz ist in Wasser leicht löslich und gibt mit Eisenchlorid eine violette Farbenreaction.

Natronsalz, wie das Kalisalz dargestellt, mit dem es auch Aussehen, Löslichkeit und das Verhalten gegen Eisenchlorid theilt,

entspricht im Vacuum getrocknet der Formel $C_7H_5O_5Na + 2\,H_2O$. Bei 100° getrocknet, verlor es 15·57, 15·60 % Wasser, obiger Formel entsprechen 15·79 %. Die so getrocknete Substanz gab analysirt:

	$C_7H_5O_5Na$	Gefunden
C..	43·75	43·61
H	2·60	2·79
Na	11·98	11·81

Basisches Bleisalz. Diese Verbindung fällt als weisser, flockiger Niederschlag, wenn man wässerige Pyrogallocarbonsäure mit überschüssigem, essigsauren Blei zusammenbringt, der sich in der Fällungsflüssigkeit dunkel färbt.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	$C_7H_2Pb_2O_5$	Gefunden
C.	14·48	14·12
H	0·34	0·61
Pb.	71·39	70·79

Die lufttrockene Substanz hatte bei 100° 4·40 % Krystallwasser verloren. Aus der Formel $C_7H_2Pb_2O_5 + 1\frac{1}{2}\,H_2O$ berechnen sich für $1\frac{1}{2}\,H_2O$ 4·45 %.

Reibt man die Säure mit trockenem, übermangansaurem Kali zusammen, so oxydirt sie sich unter Funkensprühen und Knistern. Beim Erwärmen derselben im Wasserstoff unter allmäliger Steigerung der Temperatur, lässt sich bei 195—200° eine deutliche Kohlensäureentwicklung nachweisen. Zugleich tritt bei dieser Temperatur nach längerer Zeit das Schmelzen der Substanz ein. Bei rascher Steigerung beobachtet man das Schmelzen um 15—20° C. höher. Im Kohlensäurestrom auf 160° erhitzt, scheint die Säure, wenn auch sehr langsam jedoch unzersetzt zu sublimiren, da das Sublimat wie die ursprüngliche Substanz oberhalb 200° C. schmilzt.

In der folgenden Tabelle stellen wir die von uns beobachteten wichtigeren Unterschiede der isomeren Säuren und einige Salze derselben kurz zusammen:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

	Pyrogallocarbonsäure	Gallussäure
Freie Säure	lufttrocken: $3(C_7H_6O_5)+H_2O$ löslich in 767 Theilen Wasser bei 12·5°. Mit Schwefelsäure erhitzt kein Condensationsproduct. Mit Baryt- und Kalkwasser blauviolett.	lufttrocken: $C_7H_6O_5+H_2O$ löslich in 130 Theilen Wasser bei 12·5°. Mit Schwefelsäure Rufigallussäure. Mit Baryt- und Kalkwasser schmutziggrün.
Barytsalz	krystallisirt in harten Prismen mit 5 Mol. Wasser, welche bei 100° entweichen.	krystallisirt mit 3 Mol. Wasser, welche bei 100° nicht entweichen.
Kalksalz	harte Körner mit 4 Mol. Krystallwasser, scheiden sich beim Erkalten der concentrirten Lösung aus.	aus feinen Nadeln bestehende Krystallkrusten mit 3 Mol. Wasser, welche sich beim raschen Einkochen der concentrirten Lösung ausscheiden.

Nachdem durch die Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Pyrogallussäure gleichzeitig eine Mono- und eine Dicarbonsäure entstehen und letztere wahrscheinlich aus der Monocarbonsäure sich bilden dürfte, so schien es nicht unmöglich, dass auch die Gallussäure bei der gleichen Behandlungsweise in eine Dicarbonsäure übergeführt werden kann.

Wir schlossen daher Gallussäure, genau wie wir es beim Orcin angegeben haben, mit kohlensaurem Ammon ein, säuerten den Inhalt des Digestors stark mit Schwefelsäure an, erschöpften die Flüssigkeit mit Äther und trennten in dem Rückstande, den der Äther beim Destilliren hinterliess, die neugebildete Dicarbonsäure von der Monocarbonsäure durch die Barytsalze. Das schwerer lösliche Salz wurde in kochendem Wasser mit Salzsäure zersetzt. Beim Erkalten schieden sich feine Nadeln aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurden. Lufttrocken entsprechen sie der Formel $C_8H_6O_7+3\,H_2O$.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab analysirt folgende Zahlen:

	$C_8H_6O_7$	Gefunden
C..	44·86	44·64
H	2·80	3·07

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die lufttrockene Verbindung verlor bei 100° getrocknet:

	Berechnet	Gefunden
$3\,H_2O$.	20·15	19·82

Es hatte sich also auch aus Gallussäure eine Trioxydicarbonsäure gebildet. Der ganze Habitus der Verbindung, der Krystallwassergehalt, die ausserordentliche Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser liessen schon vermuthen, dass die Säure mit der früher beschriebenen Gallocarbonsäure identisch sei. Ein weiterer Vergleich der qualitativen Eigenschaften, sowohl der freien Säure als ihrer Kalk- und Barytsalze liess beide Säuren als identisch erscheinen. Die Ausbeute an Gallocarbonsäure aus Gallussäure scheint eher grösser zu sein als aus Pyrogallussäure, doch haben wir bis jetzt nur einen Versuch und diesen im kleinen Massstabe ausgeführt, können daher eine verlässliche Zahl dafür nicht anführen.

Vorzüglich mit Berücksichtigung der Entstehung der Dicarbonsäure aus Gallussäure haben wir ihr den Namen Gallocarbonsäure beigelegt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1880

Band/Volume: 81_2

Autor(en)/Author(s): Senhofer Carl, Brunner C.

Artikel/Article: Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren. 1044-1057