

IV. Über die Protocatechusäure.

Von L. Barth.

Durch die, im Folgenden beschriebenen Versuche habe ich vornehmlich die Frage zu beantworten gesucht, ob die Protocatechusäure eine zwei- oder eine dreibasische Säure ist, und ob sich ihre Beziehung zur Gallussäure auch durch eine künstliche Überführung in diese beweisen läßt.

Was den ersteren Punkt betrifft, so erinnere ich daran, daß Strecker schon das dreibasische Bleisalz der Protocatechusäure dargestellt und untersucht hat (Annal. d. Ch. CXVIII. 284).

Es ist nach seiner Analyse bei 100° getrocknet = $C_{14}H_5Pb_3O_{10}$, und verliert bei 130° ein Äquivalent Wasser (HO). Wahrscheinlich würde es bei noch höherer Temperatur unter Verlust eines Moleküls Wasser in das wasserfreie Salz $C_{14}H_8Pb_3O_8$ übergehen.

Von analoger Zusammensetzung ist das

Basische Baryumsalz, welches ich durch Vermischen einer concentrirten Lösung des einbasischen Salzes mit gesättigtem Barytwasser erhalten habe. In einem gut verschloßenen Gefäß sich selbst überlassen, setzte sich dasselbe nach einigem Stehen in krustenförmig verwachsenen Warzen an, die zerrieben mit kaltem Wasser abgewaschen wurden.

Es enthielt bei 130° getrocknet 57·1 Pet. Baryum, entsprechend der Formel $C_{14}H_8Ba_3O_8 = C_{14}H_6Ba_3O_8$, welche 57·7 Proc. verlangt.

0·3083 Grm. Substanz gaben 0·2990 Grm. schwefelsaures Baryum.

Um die Protocatechusäure in Gallussäure umzuwandeln, habe ich mir zuerst die

Bromprotocatechusäure dargestellt. — Sie ist leicht durch bloßes Zusammenreiben der Säure mit Brom zu erhalten. Die Masse nimmt anfangs eine halbflüssige Form an, und unter Entwicklung großer Mengen von Bromwasserstoff wird sie bei fortgesetztem Reiben zu einem backenden Pulver.

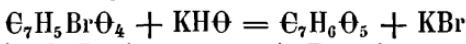
Verjagt man dann im Wasserbade den Rest des Bromwasserstoffes und löst in heißem Wasser, so krystallisiert ziemlich schnell das neue Product in Gruppen feiner rhombischer Nadeln.

Sie sind wasserfrei und geben den, von der Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_4$ verlangten Gehalt an Brom.

0·3317 Grm. Subst. gaben 0·2642 Grm. Bromsilber = 33·9 Pet. Brom.

Berechnet ist 34·3 Pet.

Nach der Gleichung



sollte sich nun aus der Bromprotocatechusäure Gallussäure bilden, und in der That habe ich dadurch, daß ich einen Theil derselben mit einer sehr concentrirten Lösung von 4 Theilen Ätzkali in einer Silberschale bis zur breiigen Consistenz eindampfte, dann das Ganze in Wasser löste, mit Schwefelsäure übersättigte und mit Äther ausschüttelte, nach dem Verdunsten des Äthers eine noch stark gefärbte Krystallmasse erhalten, die mit Thierkohle entfärbt die Form feiner Nadeln des rhombischen Systems annahm.

Ein Vergleich der qualitativen Reactionen und der Krystallform mit denen der Gallussäure ließ eine Identität vermuthen, die die Analyse in so weit bestätigte, als sich die erhaltenen Zahlen denen von der Formel der Gallussäure geforderten näherten.

0·3056 Grm. luftr. Subst. verloren bei 110° 0·0299 Grm. Wasser.

0·2757 gab 0·4860 Grm. Kohlens. u. 0·0798 Grm. Wasser

	$\underline{\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5}$	$\underline{\text{Gefunden}}$
C	— 49·4 —	— 48·1 —
H	— 3·5 —	— 3·2 —
$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$	— — —	—
H_2O	— 9·6 —	— 9·8 —

Bei seinen wichtigen Versuchen, die Gallussäure aus der Bijod-salicylsäure darzustellen, fand Lautemann für sein Product auch nur annähernde Zahlen, dieselben beinahe, die ich gefunden habe ¹⁾. Ich habe keinen Zweifel, daß mein Versuch Gallussäure geliefert hat, allein es gelang mir nicht durch bloßes Umkrystallisiren der, ohnehin geringen Menge Substanz eine Verunreinigung zu entfernen, die das Resultat der Analyse beeinträchtigt haben mußte.

Bei der Sublimation erhielt ich eine, wenn auch nicht zur Analyse, so doch zu allen qualitativen Reactionen ausreichende Menge einer krystallirten Substanz, die vollständig das Verhalten der Pyrogallussäure zeigte.

¹⁾ Annal. d. Ch. CXX. 320.

So derivirt denn in letzter Linie die Gallussäure von der Salicylsäure sowohl, wie von der isomeren Paraoxybenzoësäure.

Da aber die Zwischenglieder: die Oxysalicylsäure und die Protocatechusäure nur isomer und nicht identisch sind, so hat es etwas Befremdendes, daß sich die Endglieder wieder vollständig gleichen.

Salicylsäure $\text{C}_7\text{H}_6\Theta_3$ Paraoxybenzoësäure,

Oxysalicylsäure $\text{C}_7\text{H}_6\Theta_4$ Protocatechusäure,

Gallussäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{H}_5$ Gallussäure.

Es kann übrigens sein, daß dennoch im ersten Moment aus der Dijodsalicylsäure und der Bromprotocatechusäure nur isomere Verbindungen entstehen, diese aber durch die Einwirkung des Alkali's in einander übergehen.

Lautemann hält einen solchen Übergang auch von der Oxysalicylsäure zur Carbohydrochinonsäure und von dem Hydrochinon zur Oxyphensäure für möglich ¹⁾.

Über die Identität oder Verschiedenheit der Carbohydrochinonsäure sind die Meinungen noch nicht geeinigt.

Ich kann jedoch anführen, daß Carbohydrochinonsäure, die durch Schmelzen der Chinasäure mit Ätzkali ²⁾ gewonnen war, sich nach Reactionen, Schmelzpunkt und Krystallform in nichts von Protocatechusäure unterschied, zu deren Bereitung einmal Piperinsäure ein andermal Nelkenöl gedient hatte.

Es verlief ferner die Reaction des Jodwasserstoff's auf Protocatechusäure in zugeschmolzenem Rohr bei 140° unter Bildung desselben Productes, welches Gräbe ³⁾ aus der Carbohydrochinonsäure beim Erhitzen derselben mit Mineralsäuren erhalten hat.

Neben viel Kohlensäure war ein, durch Äther ausziehbares durch Destillation für sich rectifieirbares, krystallinisch erstarrendes Öl von dem C und H-gehalt, der der Formel $\text{C}_6\text{H}_6\Theta_2$ entspricht, entstanden, welches nach Schmelzpunkt und Eisenreaction ein Gemisch von Hydrochinon und Oxyphensäure gewesen sein mußte.

0·2625 Gr. Subst. gaben 0·6276 Gr. Kohlens. u. 0·1323 Gr. Wasser.

$\text{C}_6\text{H}_6\Theta_2$			
C —	65·5	—	65·2
H —	5·5	—	5·6

¹⁾ Annal. d. Ch. CXX. 316.

²⁾ Vergl. Gräbe's Untersuchung. Ann. d. Ch. CXXXVIII. 203.

³⁾ Annal. d. Ch. CXXXIX. 145.

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: 1867

Band/Volume: [55_2](#)

Autor(en)/Author(s): Barth Ludwig Ritter v.

Artikel/Article: [IV. Über die Protocatechusäure. 30-32](#)