

Mit Aetznatron (10 pCt.) erwärmt tritt eine ganz ähnliche Erscheinung auf wie bei dem Lactanilid; nämlich eine intensive Gelbfärbung der Lösung.

Durch Diazotirung tritt Phenol auf neben einer Säure, die höchst wahrscheinlich *p*-Nitrozimmsäure ist.

Der Körper ist in Wasser (kalt) unlöslich, kaum löslich in heissem, sowie in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, ziemlich schwer in heissem Alkohol, aus dem er sich bei grossem Ueberschuss in kleinen Spiessen, sonst in weissen Blättchen abscheidet.

Aus heissem Eisessig, in dem er leicht löslich ist, scheidet er sich in kleinen farblosen Spiessen (gezackten Blättchen) vom Schmp. 176° aus.

Die weitere Untersuchung dieser Körper wird im Anschluss an die Einwirkung anderer aromatischer Basen (wie Toluidin, Diphenylamin, Dimethylanilin und Benzidin) auf die gebromten Phenylpropionsäuren und das *p*-Nitrophenyl- β -lacton fortgesetzt.

Eine ausführliche Abhandlung der gesammten Arbeit beabsichtige ich seiner Zeit in den Annalen zu publiciren.

Ludwigshafen a./Rh. im Juni 1884.

359. C. Böttinger: Erfahrungen über die Acetylirung der Gallussäure, des Tannins und deren Anwendung.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber Triacetylgallussäure haben Nachbaur (Jahresber. 1857, 312) und Hugo Schiff (Ann. Chem. Pharm. 163, 210) berichtet. Wie ich aus Beilstein's Handbuch ersehe, die Originallitteratur steht mir nicht zur Verfügung, hat das, was ich im Nachfolgenden mittheile, mit den Angaben jener Gelehrten nichts zu thun.

1. Krystallwasserhaltige Gallussäure löst sich in überschüssigem kaltem Essigsäureanhydrid nicht auf. Beim Erwärmen des Gemisches im Trockenraum des Wasserbades erfolgt allmählich Lösung. Nach zweistündigem Digeriren ist die Gallussäure verschwunden, nach sechstündigem Erwärmen ist deren Acetylverbindung in reichlicher Menge erzeugt. Die Acetylverbindung scheidet sich beim Eintragen der Lösung in viel Wasser in langen, farblosen prismatischen Krystallen ab, welche langsam erhitzt, bei 165—166° schmelzen. Die Krystalle lösen sich kaum in Wasser, leicht in kaltem Alkohol und Essigäther und farblos in verdünnter, kalter, wässriger Soda, natürlich auch in Natronlauge aber zur gelbbraunen Flüssigkeit. Während die Gallussäure von gelber Salpeter-

säure, wenn diese auch mit Wasser verdünnt ist, rasch oxydirt wird (in starker Verdünnung entsteht eine rothe Lösung), löst sich die Acetylgallussäure ganz ruhig in der verdünnten Salpetersäure, zeigt also ein Verhalten, welches die Gewinnung von Nitroderivaten der Gallussäure voraussehen lässt. Die alkoholische Lösung der Acetylgallussäure wird weder von wässrigem, essigsäuren Blei (bei Zusatz von viel Alkohol scheiden sich weisse Flocken ab) noch von salpetersaurem Silber gefällt; kocht man die mit Höllenstein versetzte alkoholische Lösung der Acetylgallussäure, so erfolgt keine Reduktion, diese erfolgt aber rasch, wenn dem Gemisch einige Tropfen Bleiacetat zugefügt werden und nochmals aufgekocht wird. Die Acetylgallussäure schmilzt beim Erhitzen im Reagenzrohr und zersetzt sich nachher unter Ausgabe von Essigsäure u. s. w. und gelben Dämpfen. Schon beim Erhitzen auf 100° erleidet sie ohne Formänderung Gewichtsverlust; so nach halbstündigem Erhitzen 2.55 pCt., nach einstündigem Erhitzen 2,93 pCt.

0.4145 g Substanz lieferten 0.2343 g pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 43.80 pCt. Acetyl. Berechnet für Triacetylgallussäure 43.581 pCt. Acetyl.

2. Bei 120° entwässerte Gallussäure löst sich zwar scheinbar ebenfalls nicht in kaltem Essigsäureanhydrid aber rascher darin als die krystallwasserhaltige Säure unter den oben angegebenen Bedingungen und wird leicht acetylirt; aber es entstehen zwei Acetylderivate, der vorhin beschriebene Körper und ein diesem in den Eigenschaften nahezu entsprechender, welcher sich beim Eintragen der Lösung in viel Wasser zunächst in flüssiger Form und vor dem andern ausscheidet. Man giesst die überstehende wässrige Flüssigkeit rasch ab und ersetzt sie wiederholt durch frisches Wasser, indem damit zugleich die erst breiig, dann fest werdende Substanz durchgeknetet wird. Das so gewonnene, weisse krystallinische Produkt löst sich nicht so leicht in Alkohol wie der oben beschriebene Körper, schmilzt schon unter vorherigem Erweichen bei 151° und löst sich auch nur allmählich in kalter verdünnter Soda, kurzum steht nahe dem Pentacetyltannin und enthält nahezu die diesem zukommende Menge Acetyl (40.4 pCt.), denn 0.421 g Substanz lieferten 0.2243 g pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 41,28 pCt. Acetyl.

3. Das krystallisirte Tannin, welches von kalter gelber Salpetersäure viel langsamer angegriffen wird als die Gallussäure, löst sich schon in kaltem Essigsäureanhydrid völlig und wird beim Erwärmen in dieser Lösung im Wasserbad ziemlich rasch acetylirt. Das Pentacetyltannin, welches nach Schiff bei 137° schmilzt, löst sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Essigäther, aber nur ganz allmählich in kalter, verdünnter, wässriger Soda. Das Rohprodukt wird beim Zerreiben mit verdünnter Soda schnell krystallinisch und kann so

leicht gereinigt werden. Beim Erhitzen im Reagenzrohr giebt es, wie das Tannin unter Anderen, wenn auch nicht so reichlich gelb gefärbte Dämpfe.

Diese vorausgeschickten Bemerkungen sind zum Verständniss des Nachfolgenden erforderlich.

4. Nachdem ich im Brom ein Reagens zum Nachweise der Rindengerbstoffe erkannt hatte, welches nur bei einigen aus Südfrankreich stammenden Rindenextrakten? versagt (diese liefern mit Brom unbeträchtlichere Fällung), hielt ich es für geboten, auch andere Gerbematerialien zu untersuchen. Ich wählte zunächst Stoffe, welche von Julius Löwe (Z. f. anal. Chemie 14, 56) bereits untersucht worden sind und reihte einige andere an.

Nach Löwe's und Anderer Untersuchungen musste ich auf die Gegenwart von Ellagengerbsäure, Tannin (und Gallussäure) Rücksicht nehmen, denn nur diese Stoffe sind bis jetzt in den wässrigen Auszügen als gerbende Materialien vorgefunden worden. Ich untersuchte: Dividivi, Algarrobilla, Vallonea und Knoppern. Aus den wässrigen Auszügen der drei erstgenannten Gerbematerialien setzt sich viel Ellagsäure ab, kenntlich an der rothen Reaction mit gelber Salpetersäure. Werden die wässrigen Auszüge der Algarrobilla, Dividivi, Knoppern mit concentrirter Salzsäure versetzt, so entstehen besonders in den beiden ersten Brüchen dicke, gelbe, flockige Fällungen, welche beim Erwärmen teigig werden. Vallonenauszug scheidet erst nach halbständigem Erwärmen mit Salzsäure im Wasserbad Flocken aus, die sich rasch vermehren. Schüttelt man die Flüssigkeiten, ohne Berücksichtigung des darin befindlichen Niederschlags, mit Essigäther aus, verdunstet diesen, acetylirt den gelben Rückstand, so lässt sich durch geeignete Behandlung des Acetylderivates leicht etwas farbloses, krystallisirtes Pentacetyltannin gewinnen. Dieses gewinnt man am reichlichsten aus Sumachauszug.

Die filtrirten wässrigen, klaren Auszüge der genannten Materialien werden (nach gutem Absitzen) im Wasserbade verdampft. Dividivi und Algarrobillauszug schäumt stark beim Verdampfen. Sobald der Schaalinhalt die Beschaffenheit angenommen hat, dass er beim Erkalten erstarrt und zerrieben werden kann, nimmt man die Schalen vom Wasserbade. Die gepulverten Rückstände des Dividivextraktes sind braungelb, des Algarrobillaextraktes gelb, des Vallonenextraktes gelblich grau, des Knoppernextraktes braun. Sie geben beim Behandeln mit gelber Salpetersäure röthliche Flüssigkeiten, die Reaction ist aber nicht sehr deutlich.

Die Rückstände lösen sich in überschüssigen, kaltem Essigsäureanhydrid nicht. Wird im Trockenschrank des Wasserbades erwärmt, man verwende 6 g des Rückstands, so erfolgt allmählich Lösung und Acetylirung. Nur Knoppern lassen einen geringen Rückstand, welcher

von der Lösung abfiltrirt und mit Essigsäureanhydrid abgewaschen wird. Die Lösungen werden nach achtstündigem Erhitzen in Wasser eingetragen, die abgeschiedenen allerdings dunklen Acetylverbindungen mit Wasser gehörig ausgewaschen, getrocknet, nachher ausgezogen:

1) mit kaltem Alkohol; 2) mit einem kalten Gemisch von drei Theilen Alkohol und einem Theil Essigäther, 3) mit Essigäther. Der verbleibende, nur bei Knoppfern nicht unbeträchtliche Rückstand werde mit 4) bezeichnet.

Die Auszüge werden vorsichtig verdampft und der Acetylgehalt der Rückstände bestimmt.

Die Fraktionen 1 waren der Menge nach unbedeutend. Die hierher gehörigen Stoffe lösten sich schon in verdünnter Soda, gaben mit Eisenchlorid noch blaue Farbenreaktion, enthielten also noch freie Hydroxylgruppen, konnten durch erneutes Behandeln mit Essigsäureanhydrid in Stoffe umgewandelt werden, die keine Farbenreaktion mit Eisenchlorid gaben, aber theilweise auch die Löslichkeit in kaltem Alkohol eingebüsst hatten, so insbesondere Vallonen.

Die Fraktionen 2 und 3 (diese Letztere das überwiegende Hauptprodukt) sowie 4 lösen sich nicht in verdünnter kalter Soda, leicht in verdünnter Natronlauge. Sie lösen sich in gelber Salpetersäure ruhig auf. Beim Erhitzen im Reagenzrohr schmelzen die Verbindungen, blähen stark auf, geben aber keine gelbgefärbten Dämpfe. Die Stoffe¹⁾ 4 von Dividivi und Algarobilla sind weiss, lösen sich in verdünnter Natronlauge mit schön violettrother beständiger Färbung.

In folgender Tabelle führe ich den Acetylgehalt der einzelnen Stoffe und Fraktionen auf:

Bezeichnung	I. Fraktion	II. Fraktion	III. Fraktion	IV. Fraktion
Algarobilla . . .	Zur Bestimmung	41.03	43.9 gelbes Pulver	40.48
Dividivi	unzureichende Menge	43.86	43.19 gelbes Pulver	unzureichende Menge
Vallonea	Menge	38.5	44.1 weisses Pulver	—
Knoppfern	28.85 giebt mit Eisenchlorid Reaction	33.25	43.8 gelbes Pulver	33.88

Aus Vorstehendem muss geschlossen werden, dass das Hauptprodukt (Fraktion 3) wesentlich eine und dieselbe Substanz ist, welche

¹⁾ Stehen diese in Beziehung zum Hexaoxydiphenyl?

sowohl der Acetgallussäure als auch dem Acettannin nahe steht, aber mit diesen Stoffen nicht identisch ist. Der gefundene Acetylgehalt entspricht dem der Acetyl-gallussäure, die Eigenschaften bis auf wenige dem Acettannin. Die Abscheidung der Muttersubstanz¹⁾ (aus der Magnesiaverbindung durch Behandeln mit Salzsäure, Ausschütteln mit Essigäther) wird die nächste Aufgabe sein.

Worms, 17. Juni 1884.

360. A. d. Lieben und L. Haitinger: Notiz über die stickstoffhaltigen Derivate der Chelidonsäure.

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Die kürzlich publicirten Arbeiten Ost's²⁾ über stickstoffhaltige Derivate der Meconsäure veranlassen uns, aus der Untersuchung über Chelidonsäure, die uns seit längerer Zeit beschäftigt, schon jetzt Einiges mitzuthemen. Denn seitdem Ost erkannt hat, dass sein hypothetisches Pyridon C_5H_5ON , das er der Betrachtung der stickstoffhaltigen Derivate der Meconsäure zu Grunde legt, nichts anderes ist als das von uns aus Chelidonsäure resp. Ammonchelidonsäure erhaltene Oxy-pyridin, berühren sich die beiden Arbeitsgebiete so nahe, dass ein Zusammentreffen leicht erfolgen kann.

Wir haben festgestellt, dass dasselbe methyilirte Derivat des Oxy-pyridins in folgenden verschiedenen Weisen erhalten wird:

1. durch Behandlung von Oxy-pyridin mit Jodmethyl und Kali;
2. durch blosse Einwirkung von Jodmethyl auf Oxy-pyridin und darauf folgende Behandlung mit feuchtem Silberoxyd;
3. durch Erhitzen von Methylammonchelidonsäure.

Das Produkt $C_5H_4(CH_3)ON$ ist eine krystallinische, sehr zerfließliche Substanz, die ein gut krystallisirendes Chloroplatinat und mit Brom eben dasselbe bei 192^0 schmelzende Substitutionsprodukt $C_5H_2Br_2(CH_3)ON$ liefert, das wir früher durch Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Dibromoxy-pyridin erhalten haben.

Die oben erwähnte Methylammonchelidonsäure ist eine der Ammonchelidonsäure sehr ähnliche krystallinische Säure, welche (ganz ähnlich wie Ammonchelidonsäure durch Einwirkung von Ammoniak) durch

¹⁾ Bis jetzt konnte ich nur Gallussäure und eine nicht krystallisirte Substanz nachweisen.

²⁾ Journ. f. pr. Ch. 29, p. 57 und 378.