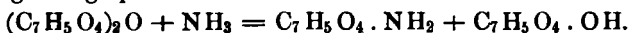


98. Hugo Schiff und E. Pons: Ueber das Amid der Gallussäure.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Zur weiteren Bestätigung der Ansicht, welche die Gerbsäure als ein Anhydrid von 2 Molekülen Gallussäure betrachtet, haben wir im Jahre 1882' in einer kurzen Notiz (diese Berichte XV, 2591) mitgeteilt, dass Gerbsäure, in sauerstoffarmer Atmosphäre mit Ammoniak behandelt, fast der ganzen Masse nach glatt in Gallamid und Ammoniumgallat gespalten wird.



Wir haben nicht nöthig, hierauf zurückzukommen, da inzwischen auch C. Etti (diese Berichte XVII, 1820) die gleiche Betrachtungsweise dargelegt hat. Vergleichsweise hat er diese Umsetzung der Gerbsäure mit der analogen der Milchsäure zusammengestellt; es ist aber offenbar, dass wir es hier mit einer ganz allgemeinen Reaktion der Säureanhydride zu thun haben und dass wir s. Z. nur in diesem Sinne die betreffende Umsetzung als Beweis für eine bestimmte Constitutionsformel der Gerbsäure anführen konnten.

Die Angabe Etti's von der Zersetzung der Gerbsäure mittelst Ammoniak in einer Wasserstoffatmosphäre erspart uns auch unsere die Darstellung des Gallamids betreffenden Versuche ausführlicher darzulegen. Bequemer als Darstellungen in Leuchtgas, oder in durch Kupfer und Ammoniak möglichst von Sauerstoff befreiter und dagegen mit Ammoniak beschickter atmosphärischer Luft hat sich uns die ältere Methode von A. und W. Knop mittelst Ammoniumsulfits erwiesen, und zur Darstellung im Grossen können wir nur diese empfehlen. Man erhält mittelst derselben zunächst ein weit weniger gefärbtes Produkt, da die Gegenwart der schwefligen Säure auch weiter gehende innere, etwa auf Kosten von Wasserzersetzung statthabende Oxydationen verhindert, welche in indifferenten Gasen, wie Wasserstoff, Leuchtgas oder Stickstoff doch immerhin ungehindert vor sich gehen. Wir bemerken noch, dass man bei Einwirkung von Ammoniumsulfid auf weingeistige, ziemlich concentrirte Gerbsäurelösungen eine etwas reichlichere Ausbeute erhält als mit wässrigen Lösungen. Dieser Vortheil wird aber dadurch wieder aufgewogen, dass das mit wässrigen Lösungen erhaltene Rohpräparat weniger gefärbt ist und daher bei der Reinigung eine geringere Anzahl von Krystallisationen (aus heisser, verdünnter Salzsäure) erfordert. — Wir haben durch Analyse, Studium der Eigenschaften, sowie durch Umwandlung in Digallussäure mittelst Arsensäure nachgewiesen, dass neben Gallamid nur Gallussäure entsteht, abgesehen von einer geringen Menge brauner, amorpher Substanz.

Mehrere Präparate sehr gut krystallisirten Gallamids wurden analysirt. Bei 100° getrocknet verloren dieselben:

14.02 13.5 14.0 pCt. Wasser,

und die trockenen Präparate ergaben:

C	49.64	50.27	49.27	49.45 pCt.,
H	4.17	4.67	4.27	4.32 >

entsprechend den älteren Analysen von Knop und der Formel:

$C_6H_2\left\{\begin{array}{l} CO \cdot NH_2 \\ (OH)_3 \end{array}\right. + 1\frac{1}{2}H_2O$, welche 13.8 pCt. Wasser und wasserfrei

49.70 pCt. C und 4.15 pCt. H

verlangt.

Wasserfreies Gallamid schmilzt bei 243° und erstarrt auch zum grossen Theil wieder krystallinisch, wenn nicht höher erhitzt wird, denn bereits bei 245° erfolgt gänzliche Zersetzung unter Bräunung und Gasentwicklung.

In der früheren Notiz ist bereits erwähnt worden, dass weder Verbindungen mit Säuren, noch eine Uramidosäure, noch ein rothes Furfurolerivat erhalten werden konnte und schon hierdurch die ältere Ansicht, es handele sich hier um eine Amidogallussäure, widerlegt wird. Es war noch der Nachweis zu liefern, dass das Amid seine drei Phenolhydroxyle unverändert enthalte.

Gallamid löst sich leicht und reichlich in erwärmtem Acetanhydrid. Dunstet man die Lösung, nach kurzem Kochen, auf dem Wasserbade ein, so bleibt eine gefärbte, glasige oder harzige Masse, welche keine Eisenreaktion mehr giebt, woraus aber zunächst aus Weingeist oder Essigsäure nichts Krystallinisches zu erhalten ist. Man löst daher in wenig Weingeist, setzt eine geringe Menge weingeistigen Bleiacetats zu, filtrirt, entbleit durch Schwefelwasserstoff, dampft im Vacuo auf ein kleines Volum ab, fällt durch Aether und fraktionirt das gefällte Acetyl-gallamid aus Aetherweingeist. In dieser Weise gelingt es, mit grossem Verlust, einen Theil in Form fast farbloser Krystallwarzen zu erhalten, welche sich im Vacuum auch nach längerer Zeit (das Präparat war im Sommer 1882 dargestellt) nicht verändern. An der Luft färben sie sich nach wenigen Wochen graugelb und geben dann sowohl mit Bleiacetat eine Fällung, als auch mit Eisenchlorid eine Färbung, welches beides bei der unveränderten Verbindung nicht stattfindet. Ein bereits an der Luft etwas verändertes Präparat ergab bei der Stickstoffbestimmung das folgende Resultat:

0.470 g gaben 17 ccm bei 4° und 756 mm Barom. = 16.4 ccm corr. = 0.02047 N = 4.4 pCt.

$C_6H_2\left\{\begin{array}{l} CO \cdot NH_2 \\ (O \cdot C_2H_3O)_3 \end{array}\right.$ verlangt 4.7 pCt.

Beim Erwärmen färbt sich das Acetylgallamid und sintert allmählich zusammen, so dass der Schmelzpunkt nicht scharf beobachtet werden kann. Bei 150° ist die Probe vollkommen flüssig, erstarrt aber nicht mehr krystallinisch. Acetylgallamid löst sich in Alkohol, Essigsäure und auch in Wasser, wenig in kochendem Benzol, fast gar nicht in Aether und Chloroform. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure und einigen Tropfen Weingeist entwickelt sich reichlich Essigäther. Mit Schwefelsäure allein erhitzt entsteht Rufigallussäure.

Ein Kupferderivat des Gallamids wird als hellblaues Pulver erhalten, wenn man die weingeistige Lösung durch weingeistiges Kupferacetat fällt und über Schwefelsäure trocknet.

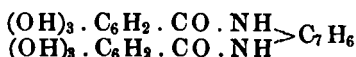
0.9609 hinterliessen 0.3309 CuO = 34.43 pCt.

Für $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \cdot NH_2 \\ O \\ O \\ OH \end{array} \right\} \rightarrow Cu$ berechnet sich 34.49 pCt.

In gleicher Weise wurde versucht, mittelst der weingeistigen Lösung von Bleiacetat ein Bleiderivat des Gallamids darzustellen. Es wurde so ein schweres, weisses Pulver erhalten, welches, bei 105° getrocknet, 65.9 pCt. PbO enthielt und wohl noch ein Gemenge war von $C_7H_5PbNO_4$ mit 60 pCt. PbO und $(C_7H_4NO_4)_2Pb_3$ mit 70 pCt. PbO.

Beide Metallverbindungen waren zu dem Zwecke dargestellt worden, durch Einwirkung von Jodäthyl in entsprechende Aethylverbindungen übergeführt zu werden. Sie wurden damit und mit wenig absolutem Alkohol in geschlossenem Rohr auf 150° erhitzt. Dabei schied sich allerdings reichlich Jodmetall ab, aber es gelang nicht, aus der stark gefärbten Masse ein gut charakterisiertes Produkt abzuscheiden.

Benzaldehyd löst Gallamid in der Wärme auf und oberhalb 150° wirkt er auch unter Wasserabscheidung darauf ein. Anderen analogen Reaktionen entsprechend hätte dabei die Verbindung



erhalten werden sollen. Die erhaltene Verbindung zeigte allerdings das Verhalten, welches einem solchen Körper zukommt, und gab beim Erwärmen mit Säuren wieder Benzaldehyd. Wir haben jedoch nur eine röthliche, spröde Glasmasse erhalten, welche nicht in krystallinische Form zu bringen war und nicht analysirt wurde. Auch bei Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Gallamid, sowie bei Versuchen zur Ueberführung in das entsprechende Nitril wurden nur harzige, nicht zu eingehender Untersuchung geeignete Körper erhalten.

Von Amidon zweibasischer und hexavalenter Säuren kennt man die Amide der Schleimsäure (Malaguti 1846) und der Zuckersäure (Heintz 1859). Von Amidon einbasischer polyvalenter Säuren ist das Gallamid (Knop 1852) das einzige bis jetzt bekannte Glied.

Florenz, Universitätslaboratorium.

99. Hugo Schiff: Ueber Oxaldiamidopropionsäure.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Es ist bereits in diesen Berichten XVII. 403 und 1033 angegeben worden, dass bei Einwirkung von Oxaläther auf Alanin, unter allmählicher Entwicklung von Kohlensäure und neben einer starken nicht krystallisirbaren Säure, eine gut krystallisirte, 49.9 pCt. C, 7.0 pCt. H, 10.2 pCt. N enthaltende Verbindung entsteht, welche nicht ganz constant bei 135—138° schmilzt, sich dabei etwas zersetzt und beim Erhitzen mit starker Kalilauge Aethylamin entwickelt.

Setzt man dem Oxaläther 5 bis 10 pCt. Alkohol zu, so erfolgt die Einwirkung auf das Alanin zwar langsamer, aber die Entwicklung von Kohlensäure reducirt sich auf ein Minimum und die entstehende krystallisirte Verbindung verliert dann die Eigenschaft mit Leichtigkeit Aethylamin abzugeben. Diese letztere Eigenschaft kommt einer geringen Menge einer eigenthümlichen Verbindung zu, nach deren Elimination die Krystalle zwischen 135° und 142° schmelzen und sich nun deutlich als aus zwei sehr ähnlichen (isomeren) Körpern bestehend zu erkennen geben. Ihre Trennung gelingt nur schwierig durch Reihen langwieriger fraktionirter Krystallisationen, zuerst aus Aether, dann aus Alkohol. Der hierin schwerer lösliche geringere Antheil (10—12 pCt.) scheidet sich in langen, glänzenden, bei 152—154° schmelzenden Nadeln ab, während der grössere Antheil in mehr blättrigen, weniger glänzenden, constant bei 125—127° schmelzenden Krystallen anschiesst. Aus siedendem Wasser krystallisiren beide in langen Nadeln, welche darin in der Kälte wenig löslich sind.

Die Analysen der beiden Substanzen führen identisch zu

49.7 C 7.0 H 9.9 N

also dieselben früher für die nicht getrennten Verbindungen erhaltenen Zahlen. Das Verhalten entspricht demjenigen eines Diäthyläthers einer Oxaldiamido(α)propionsäure:

