

welche hauptsächlich oder ganz aus Proteose bestanden, keine oder geringe diastatische Wirkungen zeigten, dass die amylolytische Kraft am schärfsten in den Fractionen hervortrat, welche am meisten Albumin, und am schwächsten in jenen, welche nur wenig Albumin enthielten, obwohl nicht in genauer Uebereinstimmung mit dem Gehalte an Albumin.«

Für das richtige Verständniss meiner Schlussfolgerungen muss ich den Leser auf meine schon citirten Abhandlungen »über die Malzproteide« und »die chemische Natur der Diastase« verweisen, in welchen vollständige Analysen von mehr als 30 fractionirten Fällungen der Proteide des Malzes, sowie Angaben über ihre Reactionen und diastatische Wirkung mitgetheilt sind.

New Haven, U. S. A. 28. Januar 1898.

#### 45. Richard Möhlau und Leopold Kahl: Ueber die Producte der Einwirkung von Formaldehyd auf Gallussäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]  
(Eingegangen am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Im Jahre 1872 untersuchte A. Baeyer<sup>1)</sup> gelegentlich seiner Arbeiten über die Verbindung der Aldehyde mit Phenolen auch die Einwirkung von Formaldehyd in der Form des Methylendiacetats auf Gallussäure. Er erhielt unter wechselnden Bedingungen ausser einer amorphen Substanz zwei krystallisirte Körper, welchen er die empirischen Formeln  $C_{16}H_{12}O_{10}$  und  $C_{16}H_{14}O_{11}$  zuschrieb.

19 Jahre später, als der Formaldehyd ein technisches Product geworden war, nahm Kleeberg<sup>2)</sup> diese Untersuchung wieder auf. Der von ihm gewonnenen amorphen Säure gab er auf Grund der Analysen eines krystallinischen Phenylhydrazinsalzes und eines Ammonsalzes die Zusammensetzung  $C_{16}H_{12}O_{10}$ .

Angeregt durch die Entdeckung der Tricarbonensäuren des Aurins und seiner Homologen durch Sandmeyer stellte N. Caro<sup>3)</sup> im Jahre darauf (1891) die Methylendigallussäure,  $C_{15}H_{12}O_{10}$ , dar.

Diese Säure haben wir von einem anderen Gesichtspunkte aus eingehender studirt und gefunden, dass die Einwirkung von Formaldehyd auf Gallussäure zu vier verschiedenen Methylendigallussäuren führt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 5, 1096.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 263, 285.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 946.

### I. Schwer lösliche krystallinische Methylendigallussäure.

Caro erhielt die Methylendigallussäure durch Erhitzen eines Gemisches von 2 Molekülen Gallussäure und 1 Molekül Formaldehyd mit der fünfzehnfachen Menge verdünnter Salzsäure (1:5) auf dem Wasserbade, wobei sich die Säure als ein weisses Pulver abschied. Man erhält nach diesem Verfahren eine Ausbeute von nur ca. 20 pCt. Dieselbe steigert sich auf ca. 57 pCt., wenn man folgendermaassen arbeitet.

Man löst in einem mit Kühler versehenen Rundkolben auf einem stark siedenden Wasserbade 100 g Gallussäure in 1125 g Wasser und fügt unter Rühren 375 g heisse concentrirte Salzsäure und 60 g Formaldehydlösung von 40 pCt. hinzu. Nach kurzer Zeit giebt sich die schnell verlaufende Reaction durch Trübung der Flüssigkeit und Ausscheidung der Methylendigallussäure kund. Nimmt letztere nicht weiter zu, so lässt man das Gemisch erkalten, filtrirt die Methylendigallussäure ab und wäscht sie gut aus. Die Rohsäure wird sodann mit Wasser ausgekocht, heiss filtrirt und zur Entfernung geringer Farbstoffmengen erst mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen. Die so gewonnene Methylendigallussäure stellt in trockenem Zustande ein leichtes Krystallpulver dar, welches beim Reiben stark elektrisch wird. Sie ist in heissem Wasser schwer löslich (nach Caro unlöslich), leichter löslich in verdünntem und absolutem Alkohol und krystallisirt daraus in langen, weissen Nadelchen. Ihre Lösung in ätzenden Alkalien färbt sich an der Luft roth. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und färbt sich auf Zusatz von Nitrose kirschroth. Beim Erhitzen färbt sie sich unter Zersetzung immer dunkler, ohne zu schmelzen.

#### Anhydrid, $C_{15}H_{10}O_9$ .

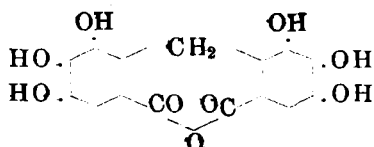
Nach längerem Kochen am Rückflusskühler scheidet die gesättigte alkoholische Lösung dieser Säure gut ausgebildete rhombische Kryställchen aus, welche die Zusammensetzung des durch Austritt von 1 Molekül Wasser aus 1 Molekül Säure hervorgehenden Anhydrids besitzen. Die vollständige Umsetzung der Säure in dieses Anhydrid erfolgt durch Erhitzen mit 5 Theilen Alkohol von 95 pCt. im geschlossenen Rohr während einer Stunde auf  $105^{\circ}$ . Es wird durch Auskochen mit 95-procentigem Alkohol im Zustande der Reinheit erhalten.

Analyse der bei  $105^{\circ}$  getrockneten Substanz.

$C_{15}H_{10}O_9$ . Ber. C 53.89, H 2.99.

Gef. » 54.01, » 3.55.

Die Leichtigkeit, mit welcher dieser Wasseraustritt erfolgt, macht als Ausdruck für den molekularen Bau dieses Anhydrids das Schema



um so wahrscheinlicher, als die Tetraoxyxanthendicarbonsäure (s. d. folg. Abbdlg.) mit ihm nicht identisch ist.

In Wasser, Alkohol und Äther unlöslich, löst es sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, die durch Nitrose in erdbeerroth übergeht. Es löst sich ferner in kohlensauen und ätzenden Alkalien. Letztere Lösungen färben sich durch Sauerstoffabsorption. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

## II. Leicht lösliche krystallinische Methylendigallussäure.

Bei der Darstellung der Methylendigallussäure fiel uns auf, dass das Gewicht der Rohsäure beim Auskochen mit Wasser erheblich abnahm, obwohl die Verbindung darin thatsächlich schwer löslich ist. Es zeigte sich, dass die wässrigen Auszüge, oft erst nach mehrtägigem Stehen, erhebliche Mengen eines in langen, weissen Nadeln krystallisirenden Körpers abschieden, welcher in heissem Wasser sehr leicht löslich ist. Die Bildung dieses Körpers und die Mengen, in welchen er entsteht, sind von der Concentration der angewendeten Salzsäure und der Menge des Formaldehyds abhängig.

Die besten Ausbeuten erhält man bei Anwendung einer aus 1 Theil concentrirter Säure und 4 Theilen Wasser bereiteten verdünnten Salzsäure. Die Menge 40-procentiger Formaldehydlösung beträgt zweckmässig 40 pCt. der in Arbeit genommenen Gallussäure.

Zur Darstellung erhitzt man demnach ein Gemisch von 100 g Gallussäure, 40 g Formaldehydlösung und 1500 g der verdünnten Salzsäure während einer Stunde auf dem siedenden Wasserbade, filtrirt nach dem Erkalten die ausgeschiedene Rohsäure ab, wäscht mit kaltem Wasser die Salzsäure weg, kocht sie darauf mit Wasser aus und filtrirt wieder. Das Filtrat hat nach einigen Tagen lange, weisse Nadelchen abgesetzt, deren Menge 30—40 pCt. der angewendeten Gallussäure beträgt.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt und bei 100—105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$ . Ber. C 51.14, H 3.41.  
Gef. » 51.60, 51.47, 51.43, » 4.08, 3.90, 3.67.

Die nicht vollständige Uebereinstimmung der analytischen Werthe mit den von der Theorie geforderten erklärt sich durch die Tendenz der Säure, beim Erwärmen Wasser abzuspalten (s. u.).

Diese Methylendigallussäure ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in langen Nadeln. Sie löst sich ferner leicht in Alkohol und Aether. Die concentrirt-schwefelsaure Lösung ist gelb und wird durch Nitrose kirschroth. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft braunroth.

#### Anhydrid, $C_{30}H_{22}O_{19}$ .

Erwärmt man die leicht lösliche Methylendigallussäure mit einer zu ihrer vollständigen Lösung ungenügenden Menge Wasser, dem einige Tropfen concentrirte Salzsäure zugegeben sind, längere Zeit auf dem Wasserbade, so scheiden sich grosse, roth gefärbte, körnige, rhombische Krystalle ab, welche in ihrer Form ausserordentlich an das Anhydrid  $C_{15}H_{10}O_9$  der schwer löslichen krystallinischen Methylendigallussäure erinnern. Erhitzt man genügend lange, so ist die Umwandlung fast vollständig. Schneller gelangt man zum Ziel, wenn das Erhitzen im geschlossenen Rohr bei  $110^{\circ}$  während 2–3 Stunden vorgenommen wird.

Da die Krystalle in Wasser unlöslich sind, so wurden sie zur Entfernung unveränderter Methylendigallussäure mit Wasser ausgekocht und für die Analyse fein zerrieben bei  $105^{\circ}$  getrocknet.

$C_{30}H_{22}O_{19}$ . Ber. C 52.48, H 3.21.  
Gef. » 52.48, 52.49, » 3.52, 3.48.

Hiernach ist die Verbindung durch Austritt eines Moleküls Wasser aus 2 Molekülen Methylendigallussäure entstanden. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Nitrose dunkelroth gefärbt. In seinem sonstigen Verhalten gleicht es dem vorbeschriebenen Anhydrid  $C_{15}H_{10}O_9$ .

### III. Leicht lösliche amorphe Methylendigallussäure.

Diese Modification findet sich in den wässrigen Auszügen von der Darstellung der schwerlöslichen Methylendigallussäure nach etwa einwöchigem Stehen vor. Sie bildet sich ferner aus der leicht löslichen krystallinischen Methylendigallussäure (II) durch monatelanges Stehen in Mischung mit salzsäurehaltigem Wasser, sowie bei der Darstellung der schwer löslichen amorphen Modification (s. unter IV) neben letzterer. In diese verwandelt sie sich beim Erhitzen mit Salzsäure und Formaldehyd auf dem Wasserbade.

Diese amorphe Methylendigallussäure ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. In Alkohol löst sie sich sehr leicht. Die rothbraune Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Nitrose roth-violet gefärbt. Ihr Phenylhydrazinsalz ist zum Unterschiede von

demjenigen der schwer löslichen amorphen Methylendigallussäure (IV) in Alkohol sehr leicht löslich und daraus nicht krystallinisch zu erhalten.

Obwohl sich die bei der Analyse gefundenen Werthe mit den theoretischen nicht in vollständiger Uebereinstimmung befinden, so halten wir uns gleichwohl für berechtigt, dieser Verbindung die Zusammensetzung der Methylendigallussäure zuzuschreiben, zumal sie leicht in einen Körper übergeht, der sich als ein Anhydrid derselben darstellt.

#### Anhydrid, $C_{15}H_{10}O_9$ .

Wird die lufttrockne amorphe Säure mit Alkohol längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so nimmt sie krystallinische Beschaffenheit an, indem sie sich in nicht gut ausgebildete, kleine, prismatische Kryställchen verwandelt. Dieselben wurden fein zerrieben, bei  $105^{\circ}$  bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysirt.

$C_{15}H_{10}O_9$ . Ber. C 53.89, H 2.99.  
Gef. » 53.79, » 3.41.

Der Körper besitzt demnach die Zusammensetzung eines Anhydrids der Methylendigallussäure, welches durch Austritt eines Moleküls Wasser aus einem Molekül der letzteren entstanden ist. Er ist unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in ätzenden Alkalien schwieriger in kohleensauren Alkalien. Die ätzalkalischen Lösungen färben sich durch Sauerstoffabsorption. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Nitrose kirschroth gefärbt. Die Verbindung ist zweifellos verschieden von dem gleich zusammengesetzten Anhydrid der schwer löslichen krystallinischen Methylendigallussäure und von der Tetraoxyxanthendicarbonsäure der folgenden Abhandlung.

#### IV. Schwer lösliche amorphe Methylendigallussäure.

Diese Säure haben bereits Baeyer<sup>1)</sup> und Kleeberg<sup>2)</sup> in Händen gehabt, ihre Zusammensetzung aber anders gedeutet. Man gewinnt sie zweckmässig nach der von Kleeberg gegebenen Vorschrift, indem man 20 g Gallussäure in heissem Wasser löst, die kalte Lösung mit 40 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung vermischt und bis zur beginnenden Trübung mit concentrirter Salzsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich in reichlicher Menge ein farbloses, amorphes Product aus, welches zur Entfernung leicht löslicher amorpher Methylendigallussäure (III) mehrere Male mit Wasser auf dem Wasserbade digerirt wird. Aus letzterer Säure bildet sie sich beim Erhitzen mit Formaldehyd und Salzsäure auf dem Wasserbade.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 5, 1096.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 263, 285.

Sie ist in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkalicarbonaten und in Alkalien. Beim Erhitzen verkohlt sie, ohne zu schmelzen.

Die genannten Autoren gaben ihr die Formel  $C_{16}H_{12}O_{10}$ . Kleeberg analysirte ein krystallinisches Phenylhydrazinsalz und ein Ammoniak Salz. Die von Kleeberg gefundenen analytischen Werthe des Phenylhydrazinsalzes stimmen bis auf den Kohlenstoffgehalt annähernd mit den für das entsprechende Salz einer Methylendigallussäure berechneten überein.

$C_{15}H_{12}O_{10}(N_2H_3 \cdot C_6H_5)_2$ . Ber. C 57.04, H 4.93, N 9.86.  
Von Kleeberg gef. » 57.80, » 4.86, » 9.45.

Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt dürfte seine Erklärung darin finden, dass das analysirte Salz noch geringe Mengen von Phenylhydrazin enthielt, da es aus phenylhydrazinhaltigem Alkohol umkrystallisirt wurde, eine Annahme, die mit dem etwas zu niedrig gefundenen Stickstoffgehalt allerdings nicht gut im Einklang steht. (Phenylhydrazin enthält 66.67 pCt. C und 25.93 pCt. N.)

Aber der von Kleeberg in dem Ammoniak Salz gefundene Stickstoffgehalt entspricht demjenigen des sauren Ammoniak Salzes der Methylendigallussäure.

$C_{15}H_{12}O_{10} \cdot NH_3$ . Ber. N 3.79.  
Von Kleeberg gef. » 3.62.

Anhydrid,  $C_{30}H_{22}O_{19}$ .

Auch diese Verbindung ist schon von Baeyer <sup>1)</sup> und von Kleeberg <sup>2)</sup> dargestellt worden. Baeyer erhielt sie durch Eintragen der amorphen Säure in siedende verdünnte Schwefelsäure (1:4), Kleeberg durch Erhitzen mit Alkohol. Beide Autoren nehmen an, dass der Uebergang aus der amorphen in die krystallinische Form ohne chemische Veränderung vor sich gehe und sprechen ihr die wenig wahrscheinliche Formel  $C_{16}H_{12}O_{10}$  zu. Die analytischen Ergebnisse sind einer anderen Auffassung nicht im Wege, nach welcher diese Verbindung ein Anhydrid ist, entstanden aus zwei Molekülen Methylendigallussäure durch Austritt eines Moleküls Wasser.

$C_{30}H_{22}O_{19}$ . Ber. C 52.48, H 3.21.  
Von Baeyer gef. • 52.59, » 3.39.  
» Kleeberg » » 52.71, » 3.23.

Dieses Anhydrid entsteht auch beim Erhitzen der amorphen Säure mit Salzsäure-haltigem Wasser auf dem Wasserbade. Es bildet feine Nadelchen, die zur Analyse bei 105° getrocknet wurden.

$C_{30}H_{22}O_{19}$ . Ber. C 52.48, H 3.21.  
Gef. » 52.79, » 3.48.

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> l. c.



stellbar sind. Allerdings ist es uns bisher nur bei einem gelungen, die Zusammensetzung und Structur unzweifelhaft festzustellen (s. d. folg. Abbdlg.).

Sie sind in nachstehender Weise charakterisirt:

Lösung in	Farbstoff aus Säure (I)	Farbstoff aus Säure (II)	Farbstoff aus Säure (III)	Farbstoff aus Säure (IV)
conc. $H_2SO_4$	gelbroth	gelbroth	gelbroth	gelbroth
$NaHCO_3$	violet	violet	violet	violet
$NaOH$	grünlich blau, bleibt zunächst unverändert, ist in 24 Stunden hellgelb	schwarzblau, wird in kurzer Zeit dunkelgrün, ist in 24 Stunden dunkelgelb	rein blau, bleibt zunächst unverändert, ist in 24 Stunden hellgelb	rein blau, bleibt zunächst unverändert, ist in 24 Stunden hellgelb

Hiernach scheint aus Säure (I), (III) und (IV) ein (relativ beständiger) Fluoronfarbstoff, aus Säure (II) ein (relativ vergänglicher) vielleicht aurinartiger Farbstoff (Diphenylmethanfarbstoff) zu entstehen.

Zieht man die morphologischen Eigenschaften in Betracht, so liegt es nahe, die amorphen Methylendigallussäuren als Polymere der krystallinischen aufzufassen.

#### 46. Richard Möhlau und Leopold Kahl: Ueber Formaldehydtrioxyfluorondicarbonensäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Während Oxyfluorone der Benzol- wie der Naphtalin-Reihe inzwischen mehrfach dargestellt worden sind<sup>1)</sup>, findet sich bisher nur eine Oxyfluoroncarbonensäure beschrieben, nämlich die die Carboxylgruppe am bindenden Methankohlenstoff tragende, von J. T. Hewitt und F. G. Pope<sup>2)</sup> durch Oxydation des Diacetylcitraconfluoresceins gewonnene Hydroxyfluoroncarbonensäure, welche der von Möhlau vorgeschlagenen Nomenclatur gemäss richtiger als Glyoxylsäureoxyfluoron zu bezeichnen sein würde. Auffallender Weise besitzt die alkalische Lösung dieser Carbonensäure keine Fluorescenz.

<sup>1)</sup> R. Möhlau und P. Koch, diese Berichte 27, 2887. — L. Kahl, diese Berichte 31, 143.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2824.