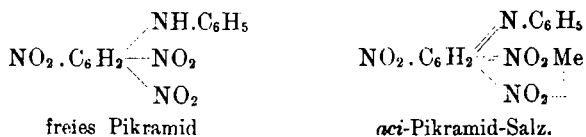
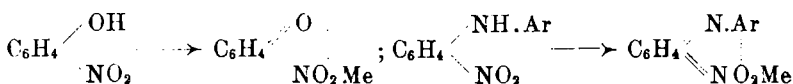


prinzipielle, sondern nur eine graduelle; denn die bereits vorhandene selektive Absorption der Pikramide wird durch die Salzbildung nur intensiver und stärker nach dem Rot hin verschoben. Dies ist natürlich konstitutiv so zu erklären, daß hier nur an Stelle einer bereits vorhandenen chromophoren chinoiden Bindung (zwischen  $\text{NO}_2$  und  $\text{NH.R}$ ) eine neue chromophore chinoide Bindung (zwischen *aci*-Nitrogruppe und wahrer Nitrogruppe) entsteht:



Übrigens könnte der Chromophor der tiefroten Alkalisalze aus Nitranilinen auch unter Beteiligung des Aminorestes erzeugt werden. Dies muß sogar für die allerdings sehr unbeständigen, fast nur in Lösung bekannten, tiefroten Alkalisalze aus dem gelben Mononitrodiphenylamin<sup>1)</sup> angenommen werden. Diese Salze werden, ähnlich wie die der Nitrophenole, unter Bildung eines analogen Chromophors entstehen:



### 258. M. Nierenstein: Über die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Acetyl-tannin und Triacetyl-gallussäure.

(Eingegangen am 25. Mai 1910.)

In der Absicht, die Acetylgruppen im Acetyltannin zu eliminieren und so eventuell zu einer reinen, womöglich inaktiven Digallussäure zu gelangen<sup>2)</sup>, ließ ich schon vor längerer Zeit Ammoniak in alkoholischer Lösung auf acetyliertes Tannin einwirken. Die so erhaltenen Reaktionsprodukte waren aber keinesfalls befriedigend, und ich<sup>3)</sup> habe späterhin beim Carbäthoxylieren und Verseifen mit

<sup>1)</sup> O. N. Witt, diese Berichte **11**, 757 [1878].

<sup>2)</sup> Die Wiedergewinnung der Gerbstoffe aus den Acetylderivaten beim Erhitzen in Aceton unter Druck stammt von Hlasiwetz (Wiener Akad. Ber. **55** [II], 7 [1867]). Körner (Deutsche Gerberzeitung **47**, 115 [1904]) und auch Nierenstein (Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden [Abderhalden] II, 997 [1909]), die nach dieser Methode arbeiteten, haben sich gegen diese ausgesprochen.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **43**, 628 [1910].

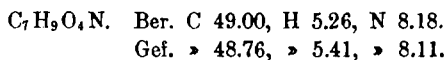
Pyridin, wie schon früher in diesen »Berichten« mitgeteilt, viel bessere Erfahrungen gemacht, so daß ich von dieser Arbeitsmethode absah. Diese Publikation erscheint daher mehr oder weniger als Beitrag zur Mitteilung von Leuchs und Theodorescu<sup>1)</sup> über die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf verschiedene Ester.

1 g Acetyltannin (durch öfteres fraktioniertes Fällen<sup>2)</sup> möglichst vom Acetylleukotannin befreit), in 25 ccm Alkohol gelöst, wurde mit 15 ccm 2-n. alkoholischer Ammoniaklösung langsam bei Laboratoriumstemperatur verdunstet. Der Rückstand wurde mit der berechneten Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure verrieben und durch gelindes Erwärmen in Alkohol gelöst. Bei starkem Einengen der filtrierten alkoholischen Lösung schied sich ein amorphes Pulver aus, das in Alkohol und Aceton löslich, in Benzol und Chloroform dagegen unlöslich war. Es gab mit Eisenchlorid Mischfärbungen, die bei starker Verdünnung einen merklichen Stich ins Grüne hatten. Da es sich, wie weitere Untersuchungen ergaben, um ein Gemisch von Acetylderivaten handelte, so schlugen alle Bemühungen, ein krystallisierendes Produkt zu erhalten, fehl. Öfteres Wiederholen des Versuches führte zu verschiedenartigen Resultaten, was aus den untenstehenden Schmelzpunkten und Acetylwerten dreier Versuchsreihen zu entnehmen ist.

Schmelzpunkt: 194—203°	Acetylwerte: 19.29, 20.4
174—181°	14.12, 14.71, 14.02
231—237°	11.71, 12.23, 11.94

Das Ausgangsmaterial schmolz bei 202—204° und hatte einen Acetylwert von 40.62%.

Erwärmt man das Acetyltannin für einige Zeit (30—40 Minuten) mit alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade, so erhält man u. a. Gallussäure (Schmp. 236—242°) und Gallamid (Schmelzpunkt wasserfrei 251—253°<sup>3)</sup>).



Beim Behandeln von Triacetylgallussäure mit der berechneten Menge ammoniakalischer Alkohollösung (3 Mol.) in der Kälte (man verfährt wie beim Acetyltannin) entsteht Diacetyl-gallussäure<sup>4)</sup>. Die Säure krystallisiert aus Toluol in kleinen haarigen Nadeln, die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 43, 1239 [1910].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 40, 917 [1907].

<sup>3)</sup> Schiff und Pons (diese Berichte 18, 487 [1885]) geben für Gallamid 243—245° als Schmelzpunkt an.

<sup>4)</sup> Wie schon früher in diesen Berichten 40, 917 [1907] mitgeteilt, ist die Diacetylgallussäure von Sisley (Bull. soc. chim. 11, 565 [1869]) mit Gallussäure verunreinigte Triacetylgallussäure.

bei 174—176° schmelzen, sich mit Eisenchlorid dunkelgrün und mit Cyankalium allmählich rot färben.

$C_7H_4O_5(CO.CH_3)_2$ . Acetylzahl Ber. 33.89. Gef. 33.41, 33.72.

$C_{11}H_{10}O_7$ . Ber. C 51.96, H 3.93.

Gef. » 52.34, » 4.21.

Welche von den drei Acetylgruppen abgespalten wurde, läßt sich einstweilen nicht feststellen. Da aber Graebe und Martz<sup>1)</sup> bei der Trimethylgallussäure gezeigt haben, daß das in *para*-Stellung befindliche Methyl losgelöst wird, so kann man wenigstens vermuten, daß im vorliegenden Falle das Gleiche stattfindet. Zu einer ähnlichen Ansicht kommt auch Emil Fischer<sup>2)</sup> bei der partiellen Verseifung der Tricarbomethoxy-gallussäure.

Bristol, Chem. Laboratorium der Universität.

## 259. E. Ebler und R. L. Krause: Über Hydrazi-Zink und eine allgemeine Methode zur Darstellung von Metallhydraziden.

(Eingegangen am 24. April 1910.)

Während vom Ammoniak schon seit längerer Zeit Mono-, Di- und Tri-Metallsubstitutionsprodukte, Metall-Amide, -Imide und -Nitrile bekannt sind, und es kürzlich auch dem einen von uns<sup>3)</sup> gelungen ist, reine Metallsubstitutionsprodukte des Hydroxylamins, Metallhydroxylamite, darzustellen, ist von den Metallsubstitutionsprodukten des Diamids bis jetzt noch kein Vertreter beschrieben worden.

Die meisten Metalle wirken bei Luftabschluß auf Diamid oder Hydrazinhydrat gar nicht ein. Die Alkalimetalle und die Erdalkalimetalle reagieren mit dem Hydratwasser des Hydrazinhydrats und bewirken außerdem eine Reduktion des Hydrazins unter Bildung von Ammoniak; ähnlich verhalten sich die Metallhydride.

Durch Einwirkung von Zink auf Hydrazinhydrat bei Luftzutritt entsteht zwar unter Wasserstoff-Entwicklung ein kristallisierter Körper, der jedoch, wie der eine von uns nachwies<sup>4)</sup>, nicht ein dem Zinkhydroxylamid analoges Zinkhydrazid, sondern das mit 2 Molekülen Diamidkristallisierende Zinksalz der Hydrazin-monocarbonsäure,  $Zn(O.CO.NH.NH_2)_2, 2N_2H_4$ , ist; diese Substanz bildet sich aus Hydrazinhydrat und Zink unter dem Einfluß der Luft-Kohlensäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 217 [1903].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 2886 [1908].

<sup>3)</sup> E. Ebler und E. Schott, Journ. f. prakt. Chem. [2] **78**, 289 [1908].

<sup>4)</sup> E. Ebler und E. Schott, Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 72 [1909].