

gunsten der chinoiden Formulierung auch der Farbsalze<sup>3)</sup> ins Gewicht fällt, denn sie erlaubt es, die Existenz farbiger chinoider Imin-Basen vorauszusehen, die gerade, wie in der Triphenyl-methan-Reihe, durch Säure-Addition an den Imin-Stickstoff Farbsalze bilden werden. Ferner werden im allgemeinen überall da, wo C mit N oder O als basen-bildendes Element konkurriert, die letztgenannten Elemente in erster Linie als ionogene Zentralstellen und als Träger koordinativer Lücken in einer Verbindung von Salz-Natur auftreten. Nur, wenn bei Abwesenheit dieser Elemente, oder nach ihrer vorherigen Ausschaltung durch Salz-Bildung an ihnen, noch darüber hinaus basische Eigenschaften von C-Verbindungen in Erscheinung treten, darf, resp. muß dafür der Kohlenstoff verantwortlich gemacht werden.

Ich habe von diesen und noch anderen Gesichtspunkten aus vor einigen Jahren<sup>4)</sup> die Eigenschaften der Triphenyl-methan-Farbstoffe eingehend diskutiert und sehe vorderhand keinen Grund, meine Auffassung zu revidieren<sup>5)</sup>.

Lausanne, 5. August 1927, Organ. Universitäts-Laboratorium.

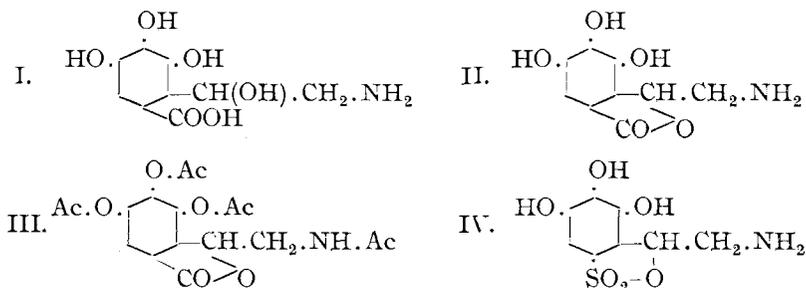
### 339. O. Hinsberg und Robert Meyer: Über die Einwirkung von Amino-acetalen auf Phenole (II. Mitteilung).

[Aus d. Laborat. von Hinsberg

u. d. Hauptlaborat. d. Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering.]

(Eingegangen am 9. August 1927.)

Die weitere Untersuchung des Einwirkungsprodukts von Amino-acetal auf Gallussäure hat ergeben, daß ihm nicht, wie in der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> auf Grund der Analyse des Chlorhydrats angenommen wurde, die Formel I zukommt, daß vielmehr ein Anhydrid II vorliegt. Die Verbindung ist demnach ein Derivat des Phthalids und kann als *rac.* Lacton des Gallussäure-2-äthanolamins bezeichnet werden.



Ganz analoge Verbindungen erhält man, wenn Methylamino-acetal mit Gallussäure, sowie Amino-acetal mit Pyrogallol-sulfonsäure in Reaktion gebracht werden. Auch hier entstehen Verbindungen von nur schwach saurem Charakter, welchen die Anhydridformel zugeschrieben werden muß.

<sup>3)</sup> Die höchstsauren Salze bleiben hier außer Betracht.

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta **7**, 1057 [1924], Ges. Abh. IV, 66.

<sup>5)</sup> Siehe im übrigen meine Stellungnahme zu Diltheys Theorie im nächsten Heft der Helv. chim. Acta.

<sup>1)</sup> B. **56**, 852 [1923].

**Beschreibung der Versuche.**

*rac.* Lacton des Gallussäure-äthanolamins (Salvamin, II).

Die eingehende analytische Untersuchung der Verbindung ergab folgende Resultate:

Chlorhydrat Schmp. 288°. Das zur Analyse verwendete Präparat wurde mehrfach aus Wasser umkrystallisiert und dann mit warmem Aceton extrahiert; nur durch Krystallisieren aus Wasser gereinigte Produkte geben stets etwas zu niedrige Analysenzahlen.

$C_9H_{10}O_5NCl$ . Ber. C 43.7, H 4.04, Cl 14.35. Gef. C 43.8, H 4.20, Cl 14.2.

Freie Base: Sie wird aus dem Chlorhydrat durch Fällen mit der äquivalenten Menge Ammoniak hergestellt und durch Auswaschen mit Wasser und Behandeln mit Alkohol und Äther gereinigt. Farblose Krystalle; schwerlöslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln.

Das zur Analyse verwendete Präparat wurde durch Auskochen mit Alkohol und Äther gereinigt.

$C_9H_9O_5N$ . Ber. C 51.2, H 4.3. Gef. C 49.3, H 4.55.

Acetylverbindung: Aus dem Chlorhydrat durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp. 173—174°.

Nach den Ergebnissen der Analyse kommt der Verbindung die Formel III zu.

$C_{17}H_{17}O_9N$ . Ber. C 53.8, H 4.52. Gef. C 53.85, H 4.6.

*rac.* Gallussäure-äthanolmethylamin-anhydrid.

Chlorhydrat: 12 g Methylamino-acetol und 14 g Gallussäure werden in 200 g Eisessig gelöst; man fügt 70 g konz. Salzsäure und 20 g Wasser hinzu und läßt die Mischung zunächst einen Tag bei Raum-Temperatur stehen. Sodann erwärmt man während 10 Stdn. auf dem Wasserbade. Das sich nach dem Eindunsten der Lösung auf ein kleines Volumen abscheidende Chlorhydrat wird aus Wasser umkrystallisiert. Es bildet farblose Nadeln, welche leichtlöslich in Wasser sind und bei 275—276° schmelzen.

$C_{10}H_{12}O_5NCl$ . Ber. C 46.2, H 4.6, Cl 13.6. Gef. C 46.2, H 4.72, Cl 13.25.

Freie Base: Sie wird aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats durch Ammoniak in geringem Überschuß ausgefällt und durch Auswaschen mit Wasser und Alkohol gereinigt. Farbloses Krystallpulver; sehr schwerlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln.

Acetylverbindung: Sie entsteht beim Kochen des Chlorhydrats mit Essigsäure-anhydrid. Nach dem Krystallisieren aus Alkohol erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 172—173°.

$C_{18}H_{18}O_9N$ . Ber. C 54.94, H 4.87. Gef. C 54.95, H 4.85.

*rac.* [2-(β-Amino-α-oxy-äthyl)-3.4.5-trioxy-benzol-1-sulfonsäure]-anhydrid (IV).

5 g Pyrogallol werden mit 6 g konz. Schwefelsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Pyro-schwefelsäure verrieben. Die Mischung wird 40 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Das die Pyrogallol-sulfonsäure enthaltende Reaktionsprodukt wird nun in 30 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung mit 5 g Amino-acetal und 1/2 Vol. konz. Salzsäure versetzt. Nach 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wird der amorphe, halb feste, bräunliche Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit durch Abgießen der

letzteren getrennt. Man löst ihn in Wasser und fällt das Chlorhydrat des Pyrogallol-sulfonsäure-äthanolamin-anhydrids durch allmähliches Zufügen von konz. Salzsäure aus, wobei der zuerst ausfallende Anteil verworfen wird. Die weitere Reinigung geschieht durch Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Salzsäure.

Chlorhydrat: Es bildet schwach gelbliche Kryställchen, welche, im Exsiccator getrocknet,  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthalten. In Wasser ist es leicht, in starker Salzsäure schwer löslich. Mit  $\text{FeCl}_3$  erhält man eine blauschwarze Farbenreaktion. Der Geschmack ist schwach säuerlich, zusammenziehend. Ausbeute 3.5 g aus 5 g Pyrogallol. 0.2026 g Subst. verloren bei  $100^\circ$  0.0187 g und gaben 0.0878 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{SNCl} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  8.7, Cl 11.43. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  9.2, Cl 10.72.

Freie Base. Sie wird, gemäß der hier angenommenen Lactonformel, aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats durch Ammoniak ausgefällt. Man erhält farblose, in Wasser schwer lösliche Krystalle.

---

### 340. R. Zsigmondy und D. G. R. Bonnell: Über die Aluminiumhydroxyd-Gele nach Willstätter, Kraut und Mitarbeitern. (Vorläufige Mitteilung).

(Eingegangen am 4. August 1927.)

Es ist das große Verdienst von Willstätter, Kraut und Mitarbeitern, auf das Vorhandensein von Hydraten in Gelen der kolloiden Oxyde hingewiesen zu haben. Von den Gelen der Tonerde wurden Präparate hergestellt, die chemisch verschieden sind und zudem auffallende Verschiedenheiten im Verhalten bei der Adsorption von Farbstoffen und Enzymen zeigen.

Von den zahlreichen Präparaten, welche die genannten Autoren hergestellt haben, wählten wir für die kolloidchemische Charakterisierung die Präparate C, B und A. Die Herstellung derselben können wir als bekannt voraussetzen. Wir hielten uns an die Vorschriften, welche B. 57, 1088—1089 [1924] zitiert sind.

#### Präparat C,

das aus schwach ammoniakalischer Lösung bei  $60^\circ$  gewonnen wird, zeigt sich geradeso wie bei Willstätter und Mitarbeitern<sup>1)</sup> chemisch sehr aktiv, ist in verd. Salzsäure leicht löslich und wird bei gewöhnlicher Temperatur leicht zu Aluminiumchlorid gelöst, ohne sich zu peptisieren.

Dieses Präparat macht zunächst durchaus den Eindruck, als ob es ein Brei aus ultramikroskopischen Kryställchen sei. Die röntgenographische Untersuchung von Rinne und Hentschel zeigte aber keine genügend deutlichen Röntgen-Diagramme<sup>2)</sup>.

---

<sup>1)</sup> In dieser Abhandlung mit W. bezeichnet.

<sup>2)</sup> Hrn. Prof. Rinne sprechen wir für seine Mitteilung unseren besten Dank aus.