

Ueber das Anilid der Gallussäure;

von *Hugo Schiff*.

(Eingelaufen am 20. September 1892.)

Eine unlängst erfolgte Mittheilung von P. Cazeneneuve über Bildung von Pyrogallol beim Erhitzen von Gallussäure mit dem doppelten Gewicht an Anilin¹⁾ erinnert mich an ähnliche Untersuchungen, welche ich bereits vor zehn Jahren angedeutet, worüber ich aber in der Zwischenzeit nichts weiter veröffentlicht habe. In einer ersten Mittheilung über das Amid der Gallussäure²⁾ habe ich angegeben, dass bei Einwirkung von Anilin auf Digallussäure eine braune, krystallinische Substanz erhalten werde, welche das Gallamid im unreinen Zustand enthält. Auf diesem Wege habe ich damals das Anilid nicht rein erhalten können und ebensowenig direct durch Einwirkung von Anilin auf Gallussäure.

Vor einigen Jahren hatte ich P. Malfatti veranlasst, die Darstellung des reinen Gallanilids nach der Methode zu versuchen, welche früher bei dem Gallamid angewandt wurde, nämlich durch Spaltung von Digallussäure mittelst Anilinsulfits.

Gallanilid.

Nach den Angaben, die ich bereits vor vielen Jahren über wasserfreies und gewässertes Anilinsulfit gemacht habe³⁾, wurden 20 g Anilin mit 150 ccm Wasser übergossen und bis zur Sättigung (etwa drei Stunden lang) Schwefeldioxyd eingeleitet. Das Polysulfit scheidet sich zum Theil in glänzenden

¹⁾ P. Cazeneneuve, Compt. rend. **114**, 1485, wo auch als neu der Schmelzpunkt 130—132° für Pyrogallol hervorgehoben wird. Dieser Schmelzpunkt ist aber bereits 1878 von C. Etti (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1882) gefunden worden.

²⁾ H. Schiff u. E. Pons, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2592 (1882) und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 487.

³⁾ H. Schiff, diese Annalen **140**, 126 (1866).

Blättchen aus. Nach Zugabe von 25 g Gerbsäure wurde die Mischung in dem früher von mir beschriebenen kleinen Digestor⁴⁾ 12 Stunden lang zwischen 90 und 120° erhitzt. Das Glasgefäß enthielt dann, neben einer gelb gefärbten Flüssigkeit, eine reichliche Menge eines gelben Krystallpulvers, welches mehrmals aus schweflige Säure enthaltendem Wasser umkrystallisirt wurde. Man erhält in dieser Weise stark glänzende, farblose Blätter, welche indessen noch einige Procente Gallussäure enthalten. Zur Entfernung derselben behandelt man die gepulverten Krystalle kurze Zeit und in fast ganz mit der Flüssigkeit gefüllten Kölbchen mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat, filtrirt rasch ab und krystallisirt aus Wasser um, dem etwas schweflige Säure zugesetzt ist. Die so erhaltenen Krystalle entsprechen einem gewässerten Gallanilid:



0,2075 g gaben 0,4548 CO₂ = 0,12404 C und 0,0980 H₂O = 0,01089 H.

0,5975 g verloren bei 100° 0,0420 H₂O.

0,4765 g „ „ „ 0,0340 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	59,51	59,21
H	5,00	5,20
N	6,85	7,03—7,14

Die wasserfreie Verbindung gab folgende analytische Resultate:

0,2045 g gaben 0,4745 CO₂ = 0,1294 C und 0,0835 H₂O = 0,0092 H.

0,4616 g gaben 21 ccm trocknes Stickgas bei 10,5° und 766 mm Druck = 20,4 ccm corr. = 0,0256 g N.

0,3410 g gaben 15,8 ccm trocknes Stickgas bei 10° und 748 mm Druck = 15 ccm corr. = 0,0188 g N.

	Berechnet	Gefunden
C	63,67	63,27
H	4,48	4,49
N	5,70	5,53—5,50

⁴⁾ H. Schiff, Chemiker-Ztg. **14**, 1407 (1890).

Das gewässerte Gallanilid bildet grosse glänzende, farblose Blätter oder Aggregate platter Nadeln, welche bei 207° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser kaum, in heissem ziemlich löslich. Reichlich löst es sich in Alkohol und in Essigsäure. Mit Alkalien giebt es die rothe Färbung anderer Gallussäurederivate. Mit Eisenchlorid entsteht eine blaugrüne, bei stärkerer Verdünnung mit Brunnenwasser violette Färbung.

Triacetyl-gallanilid.

Wasserfreies Gallanilid wird durch Acetanhydrid schon bei mittlerer Temperatur, aber nicht vollständig acetyliert. Man löst Gallanilid durch kurzes Erwärmen in der 3- bis 4fachen Menge Acetanhydrid und lässt die Lösung in einer weiten, flachen, nur wenige Millimeter hoch gefüllten Schale bei mittlerer Temperatur bis zum Syrup abdunsten. Mit mehrmals erneuertem Wasser überdeckt, verwandelt sich der Syrup in eine porzellanartige Masse, aus welcher man im Vacuo jede Spur freier Essigsäure entfernt. Man krystallisirt nun mehrmals aus warmem 20 procentigem Alkohol um, indem man jedesmal von einem zuerst sich absetzenden harzigen Antheil abgiesst. Ohne diese Vorsichtsmaassregeln ist es schwierig, die Verbindung gut krystallisirt zu erhalten. Die reine Verbindung bildet farblose, concentrisch gruppirte Nadeln und schmilzt bei 101 bis 102°; schon sehr geringe Mengen jener harzigen Substanz erniedrigen den Schmelzpunkt unter 95°. Sie löst sich in der geringsten Menge Alkohol oder Essigsäure, nur sehr wenig in warmem Wasser. Die Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung mehr.

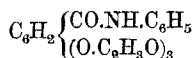
Die eingetretene Acetylmenge wurde dadurch bestimmt, dass man gewogene Mengen von Gallanilid mehrmals mit kleinen Mengen von Acetanhydrid, unterhalb 100°, bis zu nahezu constantem Gewicht abdunstete⁵⁾.

1,047 g Gallanilid gaben 1,558 Acetylderivat = 149 pC.

1,062 g „ „ 1,593 „ = 150 „

⁵⁾ Ueber in solcher Weise ausführbare Acetylbestimmungen vgl. man diese Annalen **252**, 92 (Fussnote).

Für die Bildung von Triacetyl-gallanilid

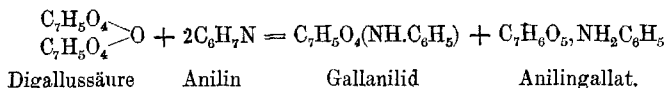


sollten aus 100 Theilen Gallanilid 151,4 Theile Acetylderivat erhalten werden. Der Ausfall von 1—2 pC. ist wohl einer sehr geringen Menge einer gegen Ende der Operation sublimirenden Substanz zuzuschreiben, welche in farblosen, bei 112° schmelzenden Nadeln krystallisirt (wahrscheinlich Acetanilid). Aus der längere Zeit geschmolzen erhaltenen Verbindung ist kaum mehr ein gut krystallisirtes Präparat darzustellen.

Anilingallat.

In der eingangs erwähnten Mittheilung von Cazeneuve lässt derselbe unentschieden, ob beim Erwärmen von Gallussäure mit der doppelten Menge Anilin von 120—180° sich Anilingallat bilde. Die Bildung des Salzes war aber nicht in Zweifel zu ziehen und nach meinen Beobachtungen bildet es sich in der That, zersetzt sich aber wieder oberhalb 170°. Man erhält das Salz leicht in Krystallen, wenn man 10 Theile Gallussäure mit 6 Theilen Anilin auf dem Wasserbade erwärmt und die Masse dann aus Alkohol oder Wasser krystallisiren lässt. Einfacher löst man die besagten Mengen beider Substanzen in 200 Th. heissen Wassers. Beim Erkalten erhält man grosse grüngelbe Krystalle, welche auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren noch gelblich gefärbt sind; völlig rein ist das Salz aber wohl farblos. Beim Kochen seiner wässrigen Lösung entweicht langsam Anilin. Es schmilzt bei 168° und zerlegt sich dabei in seine Constituenten.

Anilingallat bildet sich auch bei der oben beschriebenen Darstellung des Gallanilids mittelst Digallussäure und die Zersetzung der letzteren erfolgt nach der Gleichung:



Ein Theil des Gallats wird durch die überschüssige schweflige Säure unter Abscheidung von Gallussäure zerlegt, welche dem Gallanilid beigemengt ist. Oberhalb 170° geschmolzenes Anilingallat bildet nur noch eine Lösung von Gallussäure in Anilin und in dieser Form findet die Abscheidung von Kohlensäure und die Bildung von Pyrogallol leicht statt. Da aber das Salz bei dieser Temperatur dissociirt ist und Kohlensäureabscheidung statthat, ehe beide wieder aufeinander einwirken können, so erklärt sich auch, warum durch Schmelzen von Gallussäure mit Anilin kein Gallanilid erhalten werden konnte.

Bei der Anstellung vorstehender Versuche bin ich s. Z. in dankenswerthester Weise durch P. Malfatti unterstützt worden.

Bemerkungen zu Hesse's Abhandlung: „Zur Kenntniss der Cocablätter“;

von *C. Liebermann*.

(Eingelaufen am 20. September 1892.)

In Band 271, S. 180 ff. dieser Annalen hat O. Hesse einen längeren Aufsatz „Zur Kenntniss der Cocablätter“ veröffentlicht, welcher im Wesentlichen eine Uebersetzung der von demselben Verfasser in Nr. 1093 und 1094 des *Pharmaceutical Journal and Transactions* mitgetheilten study of coca leaves and their alkaloids darstellt. Gegen den Inhalt der letzteren Mittheilung sowohl wie gegen Hesse's frühere Veröffentlichungen über denselben Gegenstand in der pharmaceutischen Zeitung¹⁾ und in den Berichten der chemischen Ge-

¹⁾ *Pharmac. Zeit.* 1889, Nr. 31.