

Ich benutze diese Gelegenheit, einige Erfahrungen über die Darstellung der Osazone mitzuteilen. An Stelle des zuerst von mir empfohlenen Gemisches von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat kann man, wie ich öfter getan habe, eine Auflösung von Phenylhydrazin in der entsprechenden Menge verdünnter Essigsäure anwenden, dann ist es aber ratsam, das käufliche Phenylhydrazin, welches meist durch Oxydation rot bis braun geworden ist, durch Destillation unter vermindertem Druck zu reinigen. Löst sich die Base nicht völlig klar in der zehnfachen Menge eines Gemisches von 9 Vol. Wasser und 1 Vol. 50-prozentiger Essigsäure, so ist sie vorher auch noch durch Krystallisation aus Äther, wie oben beschrieben, zu reinigen. Ich habe fernerhin die Beobachtung gemacht, daß es für die Osazonebildung bei Anwendung von essigsäurem Phenylhydrazin in manchen Fällen vorteilhaft ist, der Flüssigkeit noch Kochsalz zuzufügen. Ich halte es deshalb im ganzen für bequemer, bei der Bereitung der in Wasser schwer löslichen Osazone das alte Gemisch von 2 Teilen salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Teilen wasserhaltigem Natriumacetat anzuwenden. Das salzsaure Phenylhydrazin muß allerdings rein sein, und es ist deshalb nötig, das meist stark gefärbte käufliche Präparat aus heißem Alkohol umzukrystallisieren, bis es ganz farblos geworden ist.

20. M. Nierenstein: Zur Konstitutionsfrage des Tannins. III.

(Eingegangen am 6. Januar 1908.)

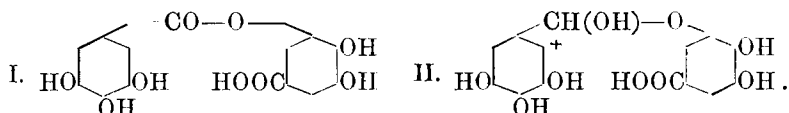
Vor kurzem habe ich in diesen »Berichten« mitgeteilt, daß sich das Acetyltannin (Schmp. 146°) in zwei Acetylderivate A (Schmp. 203—206°) und B (Schmp. 166°) auflösen, und daß sich das Acetylprodukt A zu Ellagsäure oxydieren läßt.

Es wurde des weiteren gefunden, daß sich das Acetylprodukt A mittels Zinkstaub und Eisessig teilweise zu B reduzieren läßt, dagegen blieb unter denselben Reduktionsbedingungen B unverändert. Bei Versuchen, in Pyridin mittels Acetylchlorid weiter zu acetylieren, blieb A unverändert, dagegen trat ein weiteres Acetyl bei B ein, wobei sich ein Produkt vom Schmp. 159° bildete, welches mehr oder weniger auf ein Hexaacetylderivat stimmte. Es sei hier noch vorausgeschickt, daß eine weitere Untersuchung der Oxydationsprodukte von B

¹⁾ Diese Berichte 38, 3641 [1905]; 40, 917 [1907]. Vergl. auch Chem.-Ztg. 1907, Vol. II, Nr. 72.

(Kaliumpersulfat in essigsaurer Lösung bei Anwesenheit von konzentrierter Schwefelsäure) bisher: Ellagsäure (Spuren), Gallussäurealdehyd, Pyrogallol (in überwiegender Menge) und Gallussäure ergeben habe, doch wird hierüber späterhin ausführlich berichtet werden.

Ich glaube daher, daß sich das Tanningemenge in Digallussäure (I.) — für die ich den Namen Tannin beibehalte — und in eine in der Brücke hydroxylierte Digallussäure (II.) — für die ich den Namen Leukotannin vorschlage — auflösen läßt.



Diese Annahme erklärt ohne Schwierigkeit die beim Tanningemenge gemachten Erfahrungen wie: Bildung von Gallussäure, Di- und Triacetyl- resp. Di- und Trimethylgallussäure, Diphenylmethan bei der Zinkstaubdestillation, Ellagsäure (aus I) und Gallussäurealdehyd (aus II) bei der Oxydation, Reduktion des Tannins I zum Leukotannin II, wie auch das oft diskutierte und gegen die Schiffsche Digallussäureformel angeführte Drehungsvermögen des Tannins.

Acetyl-tannin (Schmp. 203—206°).

Über die Oxydation des Acetyltannins zu Ellagsäure ist schon früher berichtet worden. Es wurden noch Oxydationsvergleiche zwischen Acetyltannin und Triacetylgallussäure zu Ellagsäure und Rufigallussäure in der Absicht, den Einfluß der schon im Tannin anwesenden .CO.O-Gruppe auf die Ellagsäure- resp. Rufigallussäurebildung zu verfolgen, gemacht und hierbei beobachtet, daß die Ausbeute für Acetyltannin an Ellagsäure besser als an Rufigallussäure sei; bei der Triacetylgallussäure war die Ausbeute an Rufigallussäure höher. Dagegen müßte die Dekkersche Phthalsäureanhydridformel des Tannins die Rufigallussäurebildung begünstigen.

Es ergaben nämlich:

3 g Acetyltannin:	1.8 g, 1.97 g, 1.75 g	Ellagsäure,
3 » »	: 0.75 » 0.92 »	, 1.12 g Rufigallussäure,
2.8 g Triacetylgallussäure:	1.03 g, 1.42 g	Ellagsäure,
2.8 g »	: 1.27 »	, 1.43 »
		, 1.29 g Rufigallussäure.

Wie schon an anderer Stelle bemerkt wurde, färbt Tannin die Titanbeize schwach gelb an; dies ist nur durch die Anwesenheit der .CO.O-Gruppe zu erklären. Das tinktorelle Vermögen dieser Gruppierung tritt bei der Ellagsäure, dem Pentaoxybiphenylmethyloid und dem Galloflavin, wo es wahrscheinlich durch das Zusammen-

schweißen der Kerne verstärkt wird, schön zutage. Ausnahmen bilden zwar die Katellag- und Metellagsäuren (A. G. Perkin und Nierenstein), doch fehlen diesen die *o*-ständigen Hydroxyle.

Reduktion des Acetyltannins zu Acetyl-leukotannin.

20 g des Acetylprodukts wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 150 g Zinkstaub 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs wurde der Rückstand in Essigsäureanhydrid gelöst und ein bei 131° schmelzendes Produkt erhalten. Aus Alkohol schied sich ein bei 201° schmelzendes Acetyltannin aus.

Acetylwerte (A. G. Perkin).

$C_{14}H_6O_9(CO.CH_3)_5$. Ber. 40.11. Gef. 40.89, 40.73.

Nach dem Fällern mit Äther wurde ein bei 164° schmelzendes Acetylprodukt isoliert.

Acetylwerte. $C_{14}H_6O_9(CO.CH_3)_5$. Ber. 40.11. Gef. 41.65, 42.09.

Da die Möglichkeit, daß das Acetyltannin vor der Reduktion mit Acetyl-leukotannin verunreinigt sei, nicht ausgeschlossen war, so wurde ein Produkt, das öfters durch Lösen in Alkohol gereinigt und auf die Konstanz des Schmp. (205°) geprüft war, für einen weiteren Reduktionsversuch verwendet; es bildeten sich hierbei zwei Acetylprodukte:

1. Schmp. 202—204°. Acetylwerte:

$C_{14}H_6O_9(CO.CH_3)_5$. Ber. 40.11. Gef. 40.62.

2. Schmp. 165°. Acetylwerte:

$C_{14}H_6O_9(CO.CH_3)_5$. Ber. 40.11. Gef. 42.12.

Es war hiermit der Beweis, daß sich das Acetyltannin zum Acetyl-leukotannin reduzieren läßt, geführt.

Versuche, das Acetyltannin mittels Acetylchlorid weiter zu acetylieren. 10 g Acetyltannin, in 50 ccm Pyridin gelöst, wurden unter Eiskühlung mit 10 g Acetylchlorid langsam versetzt, das erhaltene Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser geschüttelt und aus Alkohol gereinigt. Schmp. 205—207°.

Acetylwerte. $C_{14}H_6O_9(CO.CH_3)_5$. Ber. 40.11. Gef. 40.72, 40.32.

Versuche, das Acetyl-leukotannin mittels Acetylchlorid weiter zu acetylieren. 10 g Acetyl-leukotannin ergaben, unter denselben Bedingungen wie Acetyltannin behandelt, beim Reinigen durch Alkohol und Äther ein bei 159° schmelzendes Acetylprodukt.

Acetylwerte. $C_{14}H_6O_9(CO.CH_3)_5$. Ber. 40.11.

$C_{14}H_6O_8(CO.CH_3)_6$. » 44.41. Gef. 44.82, 44.12, 44.72.

Reduktionsversuche am Acetyl-leukotannin ergaben nach dem Acetylieren mit Essigsäureanhydrid ein bei 164° schmelzendes Produkt:

Acetylwerte. $C_{14}H_6O_9(CO.CH_3)_5$. Ber. 40.11. Gef. 42.19, 41.86,

das dann beim Weiteracetylieren mittels Acetylchlorid bei 157—159° schmolz.

Acetylwerte. $C_{14}H_6O_8(CO \cdot CH_3)_6$. Ber. 44.41. Gef. 44.12, 43.97.

Über die Oxydationsprodukte des Acetyl-leukotannins wird später ausführlich berichtet werden. Die Arbeit wird fortgesetzt.

The Biochemical Department, University of Liverpool.

21. M. Nierenstein und T. A. Webster: Über einen Fall von Fernwirkung der Carboxylgruppe.

(Eingegangen am 6. Januar 1908.)

Während die Pflanze einerseits, um sich von den giftigen wasserlöslichen Phenolen und aromatischen Oxycarbonsäuren (auch Gerbstoffen), Produkten des pflanzlichen Metabolismus, zu befreien, zu Oxydationsvorgängen (Phlobaphen-, Ellagsäurebildung usw.) Zuflucht nimmt, greift sie auch andererseits wahrscheinlich zum Formaldehyd als Methylierungsreagens¹⁾ und zu dessen wasserunlöslichen Kondensationsprodukten (Diphenylmethanbildung), auf deren genetischen Zusammenhang mit der Korkbildung Drabble und der eine²⁾ von uns schon hingewiesen haben. In der Absicht, den Mechanismus dieser Kondensation quantitativ zu studieren, mit besonderer Bezugnahme auf das Entstehen der wasserunlöslichen Diphenylmethanderivate und wasserlöslichen Oxyaurincarbonsäuren (Möhlau und Kahl³⁾), haben wir die nachfolgenden Versuche angestellt und hierbei eine bisher noch nicht angeführte Fernwirkung der Carboxylgruppe beobachten können, worüber wir hier an dieser Stelle berichten. 2.5 g des betreffenden Phenols oder der Säure, in 30 ccm Wasser gelöst, wurden kochend tropfenweise mit 5 ccm Formaldehyd (20-proz.) und 2.5 ccm Salzsäure versetzt, der Niederschlag nach 24 Stunden abfiltriert und bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Er wurde dann für längere Zeit mit viel Wasser heiß extrahiert und heiß filtriert, wobei noch mit heißem Wasser nachgewaschen wurde (im ganzen 300 ccm Wasser), und der Rückstand bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man arbeitet am besten im Gooch-Tiegel.

¹⁾ Vergl. J. Breslauer und Amé Pictet, diese Berichte **40**, 3784 [1907].

²⁾ E. Drabble und M. Nierenstein, Biochemical Journal, **2**, 96 [1907].

³⁾ Diese Berichte **31**, 259 [1898].