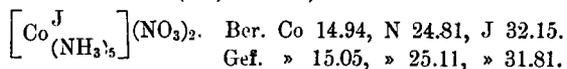


Es wurde deshalb versucht, das Salz bei 60° bis zum konstanten Gewicht zu trocknen. Auch bei dieser Temperatur trat schon nach einigen Minuten Schwarzfärbung ein; nachdem jedoch der Gewichtsverlust 3.66 % erreicht hatte (1 Mol. Wasser verlangt 3.32 %), trat keine weitere Gewichtsabnahme ein. Die schwarzviolette Masse war fast vollständig mit gelbgrüner Farbe in Wasser löslich, und diese Lösung gab mit Salpetersäure eine grüne Fällung von Jodopentamminnitrat. Nach dem günstigen Resultat dieses Vorversuches wurde nun die Umwandlung einer größeren Menge Aquojodid durchgeführt: 65 g $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right] \text{J}_3$ wurden während 10 Stunden im Trockenschrank auf 60–80° erhitzt. Die entstandene schwarzviolette Masse wurde mit 50 g Ammoniumnitrat und 200 ccm Wasser gut verrieben und abgesaugt, der Rückstand noch einmal mit Ammoniumnitrat und Wasser verrieben, dann abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat von unverändertem Aquopentamminsalz nicht mehr gelb gefärbt war. Das Reaktionsprodukt bestand aus fast reinem Jodopentamminnitrat, welches noch mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Ausbeute 50 g. Zur Analyse wurde es aus wäßriger Lösung mit konzentrierter Salpetersäure umgefällt.

0.1130 g Sbst.: 0.0447 g CoSO_4 . — 0.1368 g Sbst.: 0.0805 g AgJ. — 0.1265 g Sbst.: 28.6 ccm N (19°, 726 mm).



Meinem Assistenten Hrn. Dr. J. Dubsy spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei vorliegender Arbeit meinen besten Dank aus.
Zürich, Universitätslaboratorium, August 1908.

503. M. Niefenstein: Zur Konstitutionsfrage des Tannins.

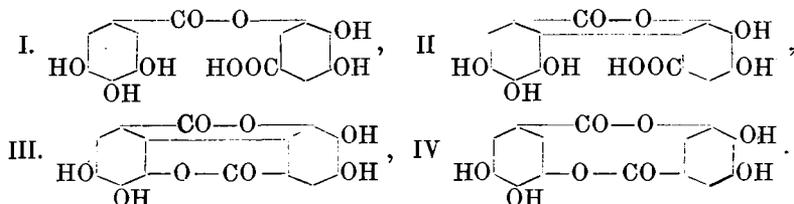
[IV. Mitteilung¹⁾]

(Eingegangen am 27. Juli 1908.)

Vor einiger Zeit habe ich in diesen »Berichten« mitgeteilt, daß Tannin bei der Oxydation mittels Kaliumpersulfat bei Anwesenheit von konzentrierter Schwefelsäure in essigsaurer Lösung Ellagsäure bilde und diese zu Gunsten der Digallussäureformel für die eine Komponente des Tanningemenges angeführt. Es war daher wünschenswert, ein Oxydationsmittel zu finden, bei dem eine event. Aufspaltung

¹⁾ Diese Berichte 33, 3641 [1905]; 40, 917 [1907]; 41, 77 [1908]; vergl. auch Chem.-Ztg. 31, II, Nr. 72 [1907].

des Tannins in Gallussäure, die bekanntlich unter obigen Bedingungen Ellagsäure liefert, ausgeschlossen wäre. Als solches erwies sich Wasserstoffsperoxyd, dessen oxydierende Wirkung auch vom biochemischen Standpunkt aus von Interesse ist, da sie uns einen Einblick in den Mechanismus der Oxydationsvorgänge der Pflanze gewährt und die Bildung von Ellagsäure resp. »Blume« aus Pyrogallolgerbstoffen beleuchtet. Auf die Bedeutung dieser Oxydation in der Pflanzenökonomie habe ich ¹⁾ schon früher hingewiesen. Was nun das Wasserstoffsperoxyd anbetrifft, so hat Dakkin ²⁾ in einer Reihe wertvoller Arbeiten die Oxydationsvorgänge von Fettsäuren im Tierorganismus an der Hand dieses Reagens mit Erfolg in vitro verfolgen können. Wie aus dem weiteren ersichtlich ist, verläuft die Oxydation des Tannins (I.) mittels Wasserstoffsperoxyd zum Teil bis zur Ellagsäure (III.), bleibt aber auch zum Teil bei der Pentaoxybiphenylmethyloid-carbonsäure (II.) stehen.



Nachdem so der Übergang des Tannins in Ellagsäure, der auf vorhergehender Oxydation (Zusammenschweißung der Kerne) und darauf folgender Wasserabspaltung beruht, festgestellt war, war es auch wünschenswert, diese Reaktion zu reversieren. Acetyltannin wurde in Pyridinlösung nach der Einhorn-Pfeiferschen ³⁾ Methode

¹⁾ Diese Berichte 40, 4575 [1907]; 41, 80 [1908]; vergl. auch Chem. Zentralblatt 1905, I, 701.

²⁾ Journal of Bio-Chemistry 1, 171 [1906]; 2, 419 [1907]; 4, 221, 227 [1908].

³⁾ Diese Berichte 34, 2951 [1901]. — Schon vor einigen Jahren hatte ich das Digallid aus Gallussäure dargestellt und es in diesen »Berichten« (38, 3642 [1905]) erwähnt, doch hatte ich von dessen näherer Beschreibung durch Hrn. Prof. Einhorn dazu veranlaßt, abgesehen. Da Hr. Prof. Einhorn die Bearbeitung dieser von ihm aufgefundenen Reaktion für sich beansprucht, so möchte ich gleich an dieser Stelle bemerken, daß ich mich derselben nur zur Beweisführung der Tannin-formel bedient haben will und sie keinesfalls weiter auszubeuten gedenke.

Acetyl-digallid aus dem Digallid der Gallussäure krystallisiert in Nadelchen aus Alkohol und Essigsäure, Schmp. 132—134°. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd bildet sich Ellagsäure.

$C_{14}H_6O_8$. Ber. C 55.62, H 1.98.

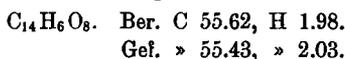
Gef. » 55.02, » 2.14.

behandelt, wobei sich bei darauf folgender Acetylierung Tetraacetyldigallid (IV.) bildete, welches dann wiederum bei der Oxydation mittels Wasserstoffsperoxyd und darauf folgender Behandlung mit Essigsäureanhydrid Tetraacetyllagsäure (III.) ergab.

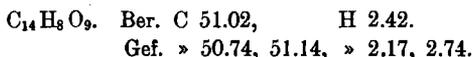
Experimenteller Teil.

Pentaoxy-biphenylmethylolid-carbonsäure (II.)

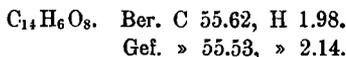
30 g Handelstannin, in $\frac{1}{2}$ l Wasser gelöst, werden mit 20 ccm Wasserstoffsperoxyd am Steigerrohr 2 Stunden gekocht, wobei sich die Lösung rot färbt und ca. 8 g eines rötlichen Pulvers abscheidet. Aus Pyridin liefert dieses Ellagsäure:



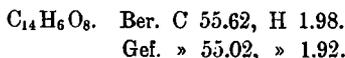
Die Mutterlauge setzt, zur Hälfte eingeengt, nach einigen Tagen die Pentaoxy-biphenylmethylolid-carbonsäure, für die ich den Namen Luteosäure vorschlage, in rötlichbraunen Nadelchen ab, die aus Pyridin und Eisessig in Rosetten krystallisieren.



Sie löst sich zum Unterschied von der Ellagsäure mit rötlichbrauner Farbe in Alkali und in kalter, mit Kohlensäure gesättigter Sodalösung, dagegen mit gelber Farbe unter Ellagsäurebildung in konzentrierter Schwefelsäure. Sie gibt die Griessmeyersche Reaktion, jedoch etwas schwächer als die Ellagsäure. Langsam im Capillarröhrchen erhitzt, bräunt sich die Säure bei 305° und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 338—342°. Beim Erwärmen mit einer 10-prozentigen Sodalösung geht sie in Ellagsäure über.



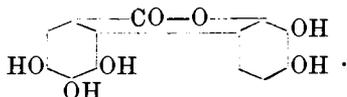
Acetylierungsversuche führten zu Tetraacetyllagsäure resp. Ellagsäure.



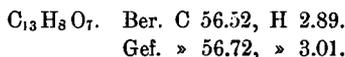
Versuche, die Carboxylgruppe zu eliminieren, schlugen bei den gebräuchlichen Arbeitsmethoden fehl, dagegen führte die von Fittig und Binder¹⁾ bei der Zimtsäure angewandte Jodwasserstoffsäure-Behandlung zu dem gewünschten Resultat.

¹⁾ Ann. d. Chem. **195**, 137 [1879]; vergl. Funk und v. Kostanecki, diese Berichte **38**, 939 [1905].

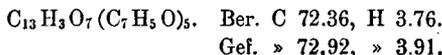
2 g Luteosäure in 300 ccm Pyridin gelöst, werden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.96) versetzt und dem zerstreuten Tageslicht exponiert; schon am zweiten Tag beginnt die Ausscheidung des Pentaoxy-biphenylmethylolids,



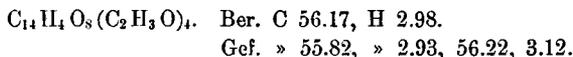
Die Reaktion ist in 5 Tagen beendet. Für die Verbrennung wurde der Alkohol zweimal aus natriumbisulfathaltigem Wasser umkrystallisiert.



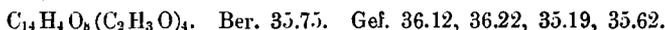
Das Pentabenzoyloxy-biphenylmethylolide krystallisierte aus Alkohol und Nitrobenzol in farblosen Schuppen, Schmp. 259—262° (A. G. Perkin und Nierenstein 257—259°, Nierenstein 260—262°).



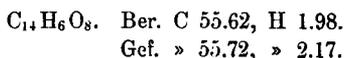
Tetraacetyl-digallid (IV.) 30 g Acetyltannin werden in 50 ccm Pyridin gelöst und mit 100 ccm phosgenhaltigem Pyridin unter Kühlung und lebhaftem Umrühren langsam versetzt. (Die Operation dauert ungefähr 2 Stunden.) Das sich abscheidende Produkt wird auf dem Filter mit heißem Pyridin gewaschen (50 ccm Pyridin), in Essigsäureanhydrid gelöst, am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ Stunde scharf gekocht und hierauf im Überschuß mit Alkohol gefällt. Es krystallisiert aus Alkohol und Essigsäure in schönen Nadelchen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen und bei 130—132° schmelzen.



Acetylbestimmung (nach A. G. Perkin).



Oxydation des Digallids zu Ellagsäure. 3 g Acetyldigallid, in 30 ccm Alkohol gelöst, werden mit 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd am Rückflußkühler 2 Stunden gekocht, wobei sich in reichlicher Menge verunreinigte Ellagsäure abscheidet, die durch Lösen in viel Pyridin gereinigt wird.



Verseifung des Digallids zu Gallussäure. 2 g Acetyldigallid, in Alkohol gelöst (30 ccm), werden in 15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure 2 Stunden gekocht, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand

