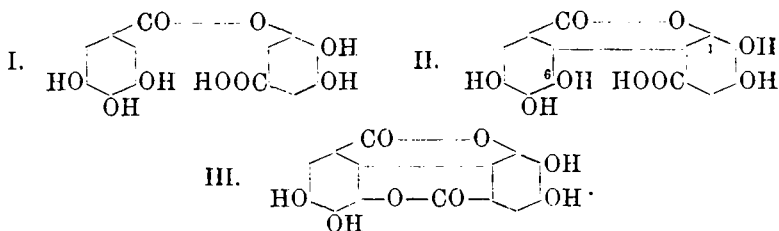


201. M. Nierenstein: Beitrag zur Kenntnis der Gerbstoffe.
III¹⁾. Über Ellagen-gerbsäure.

(Eingeg. am 20. April 1910; mitget. in der Sitzg. von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Die Ellagengerbsäure, $C_{14}H_{10}O_{10}$ (Löwe)²⁾ kommt in einer Reihe von Pflanzen vor³⁾ und unterscheidet sich von der Ellagsäure durch ihre Löslichkeit in Wasser und Alkohol. Bei längerem Kochen mit Wasser liefert sie Ellagsäure; die Ellagengerbsäure wird demnach entweder als Glucosid der Ellagsäure oder als Kondensationsprodukt der Ellagsäure und Gallussäure aufgefaßt⁴⁾. Von anderer Seite wird ihre Existenz überhaupt bezweifelt und die Ellagengerbsäure als kolloidal gelöste Ellagsäure betrachtet⁵⁾.

Die nähere Erforschung dieser amorphen Substanz schien insofern von Interesse, als die Ellagengerbsäure vielleicht mit dem Leukotannin im genetischen Zusammenhange stehen könnte und so vielleicht den Mechanismus der Bildung von Purpurotannin aufklären dürfte⁶⁾. Versuche, diese Gerbsäure im krystallisierenden Zustand zu erhalten, sind bisher fehlgeschlagen, und es ist mir erst vor kurzem gelungen, die Ellagengerbsäure durch öfteres Carboäthoxylieren und Verseifen mittels Pyridin nach der Emil-Fischerschen Methode⁷⁾ rein zu erhalten. Das so gereinigte Produkt krystallisiert aus Pyridin und Essigsäure und erwies sich als das Diglucosid der Luteosäure (II), des intermediären Produkts der Oxydation von Digallussäure (Tannin) (I) zu Ellagsäure (III).



¹⁾ Diese Berichte **40**, 4575 [1907]; **42**, 353 [1909].

²⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. (Fresenius) **14**, 40 [1876].

³⁾ Löwe, l. c.; Trimble und Peacock, Amer. Chem. Journ. **15**, 344 [1893]; Bjolibeschsky, Pharm. Journ. **22**, 3 [1900]; A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. **69**, 1307 [1896]; A. G. Perkin und Nierenstein, *ibid.* **87**, 1432 [1905].

⁴⁾ A. G. Perkin und Nierenstein, l. c.

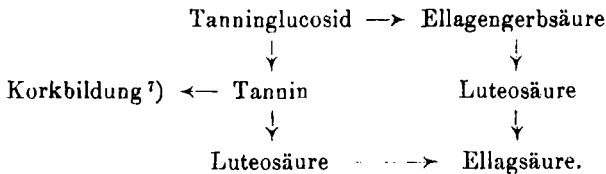
⁵⁾ H. R. Procter, Leather Industries Laboratory Book, p. 136 [1908].

⁶⁾ Nierenstein, diese Berichte **42**, 1122 [1909].

⁷⁾ Diese Berichte **41**, 2885 [1908]; Ann. d. Chem. **372**, 32 [1910]; vergl. auch Nierenstein, diese Berichte **43**, 628 [1910].

Was nun die Stellung der Zuckerreste in der Luteosäure anbelangt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß der eine Rest in der Hydroxylgruppe 6 verankert ist¹⁾. Ellagengerbsäure wird nämlich beim Erwärmen mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure unverändert zurück erhalten. Dagegen geht Luteosäure, in der die Hydroxylgruppe frei ist, unter denselben Bedingungen glatt in Ellagsäure über²⁾. Zweifelhaft dagegen ist die Stellung des zweiten Zuckerrestes, da die Ellagengerbsäure mit Eisenchlorid Grünfärbung gibt, was auf zwei *ortho*-ständige Hydroxyle schließen läßt³⁾.

Obwohl diese Mitteilung keinesfalls die Bildung des Purpurotannins aufklärt, so liefert sie einen interessanten Beitrag zur Physiologie der Gerbstoffe. Sieht man nämlich dieselben als Vehikel des Zuckers in der Ökonomie der Pflanze an⁴⁾, so kann man sich die »Blume« resp. Ellagsäurebildung⁵⁾ und Verwendung der Gerbstoffe im Verkorkungsprozeß⁶⁾ schematisch folgendermaßen denken:



Es handelt sich also bei diesen Vorgängen um die Bildung in Wasser unlöslicher Produkte (Entgiftungsmechanismus im pflanzlichen Organismus) nach erfolgter Ablagerung des Zuckers. Diese Annahme wird um so wahrscheinlicher, als ich neben der Ellagsäure in den

¹⁾ Dieser Bezeichnung liegt das von Herzig und Pollak (Monatsh. f. Chem. **29**, 263 [1908]) vorgeschlagene Schema für Ellagsäure und andere ähnliche Verbindungen zugrunde.

²⁾ Nierenstein, diese Berichte **41**, 3015 [1908]; **42**, 353 [1909].

³⁾ Wir haben es hier mit einem Gerbstoff der Pyrogallol-Reihe, der mit FeCl₃ Grünfärbung gibt, zu tun. Diese Beobachtung ist einstweilen alleinstehend und von Bedeutung für die Klassifikation der Gerbstoffe. Vergl. M. Nierenstein, diese Berichte **40**, 4575 [1907] und Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden (Abderhalden) **2**, 996 [1909].

⁴⁾ Czapek, Biochemie der Pflanzen **2**, 587 [1905].

⁵⁾ Nierenstein, diese Berichte **41**, 3015 [1908].

⁶⁾ Drabble und Nierenstein, Biochem. Journ. **2**, 96 [1907]; Nierenstein und Webster, diese Berichte **41**, 80 [1908].

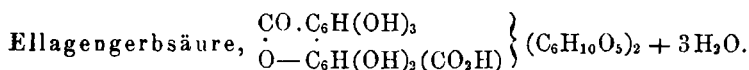
⁷⁾ Da es mir bisher niemals gelungen ist, Zucker im Kork nachzuweisen, so nehme ich die Verkorkung erst in diesem Stadium des Metabolismus der Pflanze an.

Myrobalanen auch das Tanninglucosid, Tannin, Luteosäure und Ellagengerbsäure nachgewiesen habe¹⁾.

Experimenteller Teil.

Carboäthoxylierung der Ellagengerbsäure und darauf folgende Verseifung.

10 g Myrobalanen-Ellagengerbsäure — nach Löwe dargestellt und durch Dialysieren gegen viel Wasser gereinigt — werden in 150 ccm 2-n. Kalilauge durch längeres Schütteln gelöst, filtriert und mit 8 g chlorameisensaurem Äthyl in zwei Portionen versetzt (lebhaftes Schütteln!). Nachdem der stechende Geruch des Esters verschwunden ist, werden weitere 75 ccm 2-n. Kalilauge und 4 g chlorameisensaures Äthyl hinzugefügt. Man hat dann letzteres im Überschuß, und sein charakteristischer Geruch verschwindet erst in 3—4 Stunden. Hierauf wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und filtriert. Erwärmt man den Niederschlag mit Pyridin — es empfiehlt sich, das Pyridin mit Wasser (1 : 2) zu verdünnen, so scheidet sich unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung die freie Säure aus. Auch hier, wie beim Tannin, empfiehlt es sich, die Carboäthoxylierung 2—3-mal zu wiederholen.



Die so durch Carboäthoxylieren gereinigte Säure krystallisiert aus Pyridin und Essigsäure (1 : 1) in schwach gelblich gefärbten Nadeln, die zwischen 329—336° schmelzen und bei 300—306° zu sintern beginnen²⁾. Die Gerbsäure wird von Gelatinelösung gefällt und von Hautpulver quantitativ gebunden. Zwei Analysen nach der Hautpulver-Methode ergaben: 99.7 und 98.4% Gerbstoff. Mit Salpetersäure gibt sie die für Ellagsäure charakteristische Griebmeyersche Reaktion. Die Säure ist optisch-aktiv.

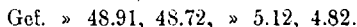
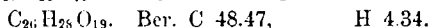
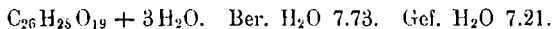
¹⁾ Nierenstein, Collegium 1905, 21; ibid. 1905, 197; diese Berichte 42, 353 [1909]; Chem.-Ztg. 33, 87 [1909]; bezügl. der Wanderung der Gerbstoffe vergl. Czapek, l. c.

²⁾ Der Schmelzpunkt der Ellagengerbsäure ist ziemlich unscharf und schwankend, auch wird er weder durch öfteres Umkrystallisieren, Trocknen und langsames oder schnelles Erhitzen beeinflusst. Die erhaltenen Schmelzpunkte waren: 1. schnelles Erhitzen: 329—334° (sintert 307°), 334—336° (sintert 302°), 333—336° (sintert 300—302°) und 334—336° (sintert 301—302°); 2. langsames Erhitzen: 331—333° (sintert 302—306°), 333—335° (sintert 298—302°), 329—334° (sintert 300—304°), 332—334° (sintert 301—303°) und 330—333° (sintert 302—303°).

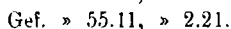
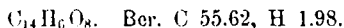
1.0898 g Substanz in 200 ccm Wasser gelöst. Drehung im 2.24-dm-Rohr bei 17° im Natriumlicht 2.17°, mithin

$$[\alpha]_D^{17} = +18.02^\circ.$$

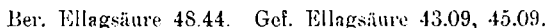
Bei 110° getrocknet (3 Stunden), verliert die Säure 3 Mol. Krystallwasser.



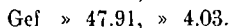
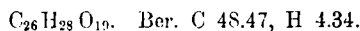
Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Ellagsäure.



1.2360 g Ellagengerbsäure gaben 0.5436 g Ellagsäure. — 1.7326 g Ellagengerbsäure gaben 0.7710 g Ellagsäure.

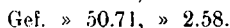
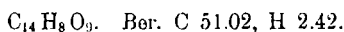


Beim Erwärmen mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die unveränderte Ellagengerbsäure.

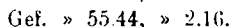
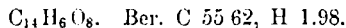


Einwirkung von Emulsin auf Ellagengerbsäure.

3 g Ellagengerbsäure, in 800 ccm Wasser gelöst, werden mit Emulsin (6 g in 300 ccm Wasser suspendiert) bei Laboratoriumstemperatur drei Tage lang stehen gelassen. Der sich hierbei abscheidende Niederschlag wird über das Chinolinsalz gereinigt und die freie Luteosäure aus Pyridin und Essigsäure krystallisiert. Schmp. 337—340°.



Beim Erwärmen mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung entsteht Ellagsäure.



Bristol, Chem. Laborat. der Universität.