

108°-Amin oder ausschließlich 128°-Amin enthalten. Und bei zahlreichen Wiederholungen des Versuches mit kleineren Abänderungen scheiterte die Umwandlung des 108°-amins in 128°-Amin nie und die des 128°-amins in 108° Amin nur einmal. Und in diesem letzten Falle wurde gefunden, daß das Impfmateriel nicht zuverlässig gewesen war. Bei einer Wiederholung mit derselben Substanz, aber mit einem frisch krystallisierten 108°-Amin, gelang die Umwandlung sofort.

Gegenseitige Umwandlung durch Schmelzen ohne Impfen.

Hantzsch hat gefunden, daß das 108°-Amin sowohl beim Erhitzen auf etwa 100° (also noch fest) wie auch beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in das 128°-Amin verwandelt werden kann; meine Erfahrungen stimmen hierin mit Hantzsch überein. Außerdem habe ich aber gefunden, daß auch die umgekehrte Umwandlung leicht realisiert werden kann, wenn kleine Mengen des 128°-amins kurze Zeit über dessen Schmelzpunkt erhitzt und dann rasch in Eiswasser abgekühlt werden. Natürlich ist es dabei notwendig, für ein vollständiges Schmelzen des 128°-amins zu sorgen, da sonst keine spontane Krystallisation eintritt, sondern durch Impfen 128°-Amin entsteht.

Belege.

4 in Capillarröhrchen eingeschmolzene Proben 128°-Amin wurden 2 Minuten lang in ein auf 140° erhitztes Bad ganz eingetaucht und dann in Eiswasser gebracht. Alle vier Proben erstarrten dann spontan zu 108°-Amin.

110. M. Nierenstein: Beitrag zur Kenntnis der Gerbstoffe. IV. Über Galloyl-ellagsäure¹⁾.

(Eingegangen am 25. März 1911.)

Bjolibeschsky²⁾ machte vor einigen Jahren die interessante Beobachtung, daß die Gerbsäure von *Polygonum bistarti* beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Ellagsäure und Gallussäure zerfällt. Diese Tatsache ist insofern von Interesse, als sie einen weiteren Beitrag zur Aufklärung der »Blume«-Bildung resp. Ablagerung von Ellagsäure in der Pflanze liefert. Es kommen demgemäß für den Mechanismus der »Blume«-Bildung folgende Vorgänge in Betracht:

1. Oxydation der Digallussäure-Komponente des Tannin-Gemenges über Luteosäure zur Ellagsäure³⁾.

¹⁾ B. 40, 4575 [1907]; 42, 353 [1909]; 43, 1267 [1910].

²⁾ Pharm. Journ. 22, 3 [1900].

³⁾ Nierenstein, B. 41, 3015 [1908]; 42, 353 [1909].

2. Abspaltung der Luteosäure aus dem Glucosid derselben (Ellagen-Gerbsäure) und Bildung der Ellagsäure aus der freien Luteosäure¹⁾.

3. Aufspaltung von Kondensationsprodukten²⁾ der Ellagsäure und der Gallussäure in ihre Komponenten. In diesem Fall könnte die Ellagsäure im Gerbstoffmoleküle präformiert³⁾ sein oder als Luteosäure-Radikal vorkommen.

Um den letztgenannten Fall näher aufzuklären, habe ich es versucht, Galloylverbindungen der Ellagsäure und der Luteosäure darzustellen. Von diesen Verbindungen mußte man nämlich erwarten, daß sie in Wasser löslich sind⁴⁾, und daß sie von Hautpulver wie auch Casein⁵⁾ quantitativ absorbiert und von Gelatine gefällt werden. Diese Voraussetzung hat sich bei der von mir dargestellten Galloyl-ellagsäure vollauf bestätigt, dagegen ist mir der Aufbau der Galloyl-luteosäure nicht gelungen, was bei ihrer leichten Transformation in Ellagsäure⁶⁾ zu erwarten war. Beim Verseifen der Galloyl-ellagsäure, die also ein ausgesprochener Gerbstoff ist, zerfällt sie glatt in Ellagsäure und Gallussäure.

Die Bedeutung der Gelatine-Fällung für die Chemie der Gerbstoffe ist von mir⁷⁾ öfters betont worden, und ich führe hier folgende Verbindungen von bekannter Konstitution, welche die Gelatine-Reaktion geben, an:

Gallussäure-methylester, $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$.

Digallussäure, $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\cdot\text{COOH}$.

Luteosäure, $\begin{array}{c} \text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}(\text{OH})_3 \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2\cdot\text{COOH} \end{array}$ (in Pyridinlösung).

Ellagengerbsäure, $\begin{array}{c} \text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}(\text{OH})_3 \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2\cdot\text{COOH} \end{array} \left\{ (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2 + 3\text{H}_2\text{O} \right.$

Tetragalloyl-ellagsäure, $\begin{array}{c} \text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}[\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2]_2\cdot\text{O} \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}[\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2]_2\cdot\text{CO} \end{array}$

¹⁾ Nierenstein, B. **43**, 1267 [1910].

²⁾ Vergl. A. G. Perkin und Nierenstein, Soc. **87**, 1432 [1905].

³⁾ Die Frage, ob die Ellagsäure in den Gerbstoffen der Pyrogallol-Reihe präformiert vorkommt, ist von mir an anderer Stelle erörtert worden (Collegium **1905**, 21).

⁴⁾ Nierenstein, B. **43**, 2016 [1910].

⁵⁾ Nierenstein, Ch. Z. **35**, 31 [1911].

⁶⁾ Nierenstein, B. **41**, 3015 [1908]; **42**, 353 [1909]; **43**, 1268 [1910].

⁷⁾ Meyers Jahrb. d. Chemie **16**, 519 [1907]; Abderhaldens Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden **2**, 997 [1909].

Dagegen geben keine Fällung mit Gelatinelösung:

Gallussäure, $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COOH}$.

Ellagsäure, $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO} \end{array}$ (in Pyridinlösung).

Pentaoxy-biphenylmethylolid, $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2 \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2 \end{array}$

Hexaoxy-biphenylmethylolid, $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2 \\ \text{O} - \text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2 \end{array}$

Aus dem hier Angeführten kann man einstweilen folgern, daß die Gelatine-Fällung von der Anwesenheit der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{O}$ (die ich¹⁾ schon früher als »Tannophor« bezeichnet habe), der Stellung der Hydroxylgruppen (einstweilen drei *ortho*-ständiger Hydroxyle) und auch von der Anwesenheit der Carboxylgruppe abhängt. Obwohl das erörterte Tatsachenmaterial keinesfalls eine Verallgemeinerung zuläßt, besonders wenn man die Pyrocatechol-Gerbstoffe in Betracht zieht, so ist es einstweilen schon augenscheinlich, daß die Gelatine-Fällung auf chemische Vorgänge zurückzuführen ist, und daß daher die Lederbildung (Gerbung) nicht, wie es verschiedenerseits angenommen wird, wesentlich auf einem rein physikalischen Prozeß beruht²⁾.

Experimenteller Teil.

1 g Ellagsäure wird in 250 ccm 2-n. Natronlauge gelöst und die stark gekühlte Lösung mit 4.5 g Tricarbo-methoxy-galloylchlorid (nach Emil Fischer³⁾ dargestellt) in 50 ccm Äther unter lebhaftem Schütteln behandelt. Nach 1 Stunde werden weitere 3 g Galloylchlorid, in Äther gelöst, hinzugefügt und für eine weitere Stunde geschüttelt. Es scheidet sich hierbei ein Produkt aus, das durch das Natriumsalz der unveränderten Ellagsäure verunreinigt ist. Man säuert daher mit verdünnter Schwefelsäure an, filtriert und kocht den getrockneten Rückstand mit viel Alkohol aus. Es geht hierbei das Galloylderivat in Lösung, das sich dann nach starkem Einengen des filtrierten Auszugs nach einigem Stehen als amorphes Pulver ausscheidet. Alle Versuche, dasselbe zu kristallisieren, haben fehlgeschlagen, so daß es direkt zur Tetragalloyl-ellagsäure mittels Pyridin verseift wurde.

3 g des Produktes werden mit 25 ccm Pyridin und 75 ccm Wasser auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, wobei sich unter starker

¹⁾ Ch. Z. 30, 1101 [1906].

²⁾ Es sei hier auf M. Niorenstein, Gerberei in Meyers Jahrbuch der Chemie von 1906 an verwiesen.

³⁾ B. 41, 2885 [1908].

Kohlensäure-Entwicklung die oben genannte Substanz abscheidet. Die Säure krystallisiert aus Wasser, besser aus Pyridin, aus welchem Lösungsmittel sie sich in kleinen, gelblich gefärbten Nadeln ausscheidet. Sie schmilzt bei 297—300° unter Gasentwicklung und Zersetzung, wobei schon bei 274—287° Verkohlung eintritt¹⁾. Mit Eisenchlorid gibt sie eine blaugrüne Färbung und auch die Griessmeyersche Reaktion für Ellagsäure. Cyansaures Kalium dagegen färbt die Säure auch nach längerem Stehen nicht. Zwei Analysen nach der Hautpulver-Methode gaben 98.17 und 98.82% und nach der Casein-Methode 99.08% Gerbstoff.

$C_{12}H_{22}O_{24}$. Ber. C 55.38, H 2.41.
Gef. » 55.72, 55.41, » 3.02, 2.72.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Ellagsäure.

$C_{14}H_6O_8$. Ber. C 55.62, H 1.98.
Gef. » 55.27, » 2.07.

1.0248 g Galloyl-ellagsäure gaben 0.3488 g Ellagsäure.

Ellagsäure. Ber. 33.18. Gef. 34.09.

Beim Acetylieren der Galloyl-ellagsäure entstand ein amorphes Pulver, dessen Krystallisation mir nicht gelingen wollte. Das so erhaltene Produkt war ein Gemisch, da man aus demselben durch Extraktion mittels Toluol Triacetyl-gallussäure (Schmp. 165—166°) erhalten konnte.

Versuche, die Galloyl-ellagsäure partiell zu verseifen, um so zu gallussäureärmeren Derivaten zu gelangen, haben leider fehlgeschlagen. Ähnlich unbefriedigend waren die Versuche, die Luteosäure für den Aufbau von Galloylderivaten zu verwenden, da sie schon beim Schütteln mit Natronlauge in das Natriumsalz der Ellagsäure übergeht.

Biochemisches Universitätslaboratorium, Bristol.

¹⁾ Der Schmelzpunkt der Galloyl-ellagsäure ist ziemlich unscharf und schwankend. Die erhaltenen Schmelzpunkte waren: 1. schnelles Erhitzen 297—300° (Verkohlung 274—287°), 295—298° (Verkohlung 279—282°) und 297—300° (Verkohlung 277—283°); 2. langsames Erhitzen: 300—302° (Verkohlung 281—285°) und 300—302° (Verkohlung 280—284°). Alle Schmelzpunkte waren von starker Gasentwicklung und Zersetzung begleitet.