

dampft. Dabei scheidet sich die Tetracetyl-glucose als krystallinischer Kuchen ab und ist nach dem Abpressen fast rein. Auch die Ausbeute ist sehr gut, während sie nach dem alten Verfahren nur 24 % der Theorie betrug. Zum Umkrystallisieren der Tetracetylglucose, die sich bekanntlich in wäßriger und alkoholischer Lösung rasch verändert, ist warmer Malonsäure-diäthylester geeignet. Den Schmelzpunkt fanden wir dann bei 119° (korr. 120°), mithin etwas höher als der früher (118° korr.) beobachtete.

Tetracetyl- $\alpha$ -methylglucosid und Methyl-magnesiumjodid.

Eine Lösung von 3.5 g Tetracetyl- $\alpha$ -methylglucosid in 50 ccm Äther wurde unter Kühlung in die entsprechende Menge obiger Lösung von Methylmagnesiumjodid eingegossen und der Niederschlag ebenso behandelt wie zuvor.

0.2737 g Subst. gaben beim direkten Glühen 0.0314 g MgO. — 0.3848 g Subst.: 0.2608 g AgJ.

$C_{17}H_{28}O_{10}J_2Mg_2$  (694.7). Ber. Mg 7.00, J 36.54.

Gef. » 6.92, » 36.64.

#### 124. Emil Fischer und Karl Freudenberg: Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. März 1912.)

Über die chemische Natur der Galläpfel-Gerbsäure haben die Ansichten im Laufe der Zeit stark gewechselt. Adolf Strecker<sup>1)</sup> kam auf Grund ausgedehnter Versuche zu dem Schluß, daß Tannin eine Verbindung von Zucker und Gallussäure sei, für die er die Formel  $C_{27}H_{22}O_{17}$  ableitete. Das würde einer Kombination von 3 Gallussäure und 1 Glucose entsprechen. Als es später gelang<sup>2)</sup>, aus der Gallussäure zuerst durch salpetersaures Silber oder Arsensäure und dann auch durch Phosphoroxchlorid<sup>3)</sup> eine leimfällende Substanz zu gewinnen, erklärte H. Schiff<sup>3)</sup> diese für den wesentlichen Bestandteil des Tannins, stellte dafür die Formel  $C_{14}H_{10}O_9$  auf und nannte sie Digallussäure. Diese Formel war zwar schon von Mulder lange vorher für das Tannin befürwortet, aber von Strecker bekämpft worden. Der Befund Streckers bezüglich der Bildung

<sup>1)</sup> A. 81, 248 [1852]; 90, 328 [1854].

<sup>2)</sup> J. Löwe, J. 1867, 446; 1868, 559.

<sup>3)</sup> H. Schiff, B. 4, 232, 967 [1871]; A. 170, 143 [1873]; B. 12, 33 [1879].

von Glucose aus Tannin wurde später von verschiedenen Beobachtern, z. B. H. Pottevin<sup>1)</sup>, der die Hydrolyse durch die Enzyme des *Aspergillus niger* bewirkte, bestätigt. Allerdings schwankten die Resultate bezüglich der Menge des Zuckers recht erheblich. Da ferner die Bildung des Zuckers von anderer Seite gänzlich bestritten wurde, so hat sich die Ansicht von Schiff so sehr behauptet, daß in den Lehrbüchern das Tannin bis in die neuere Zeit ziemlich allgemein als Digallussäure figurierte. Im Widerspruch damit stand allerdings die optische Aktivität des Tannins, die von C. Scheibler, van Tieghem, Flavitzky, Günther beobachtet<sup>2)</sup> und von letzterem auch als Einwand gegen die Formel von Schiff benutzt wurde. Es hat zwar nicht an Versuchen gefehlt, diese theoretische Schwierigkeit zu beseitigen<sup>3)</sup>, aber die Bestimmung des Molekulargewichtes und ferner die sorgfältigen Beobachtungen von P. Walden<sup>4)</sup> über das elektrische Leitvermögen, die Lichtabsorption und das Verhalten gegen Arsen-säure hatten doch unzweideutig gezeigt, daß Tannin und Schiffs Digallussäure verschieden sind. Daran hat sich auch nichts geändert durch die Auffindung der ersten krystallisierten Digallussäure<sup>5)</sup>, für die wir die Formel einer *p*-Galloyl-gallussäure sehr wahrscheinlich gemacht haben. Da die der neuesten Zeit angehörige Annahme von M. Nierenstein, daß Tannin im wesentlichen ein Gemenge von Digallussäure und optisch-aktivem Leukotannin sei, ebenso wenig mit den zuvor erwähnten Beobachtungen über geringe Acidität und Molekulargewicht in Einklang gebracht werden kann, so haben wir eine abermalige Untersuchung des Gerbstoffs in Bezug auf den Zuckergehalt unternommen. Dabei hat sich ergeben, daß Tannin auch nach sorgfältigster Reinigung bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure 7—8% Traubenzucker liefert, und daß diese Zahl jedenfalls noch etwas zu klein ist, weil durch die Hydrolyse und die Isolierung Verluste entstehen. Die Menge des Zuckers ist allerdings geringer, als Strecker (15—22%) und Pottevin (13.5%) gefunden haben. Ob das durch die verschiedene Beschaffenheit des Materials oder durch die Methode der Isolierung der Glucose zu erklären ist, lassen wir unentschieden.

Wir haben aber den Eindruck erhalten, daß das nach dem später angegebenen Verfahren gereinigte Tannin, dessen Drehungsvermögen

<sup>1)</sup> C. r. **132**, 704 [1901].

<sup>2)</sup> Vergl. Geschichtliches von E. v. Lippmann, B. **42**, 4678 [1909].

<sup>3)</sup> Vergl. Dekker, B. **39**, 2497 [1906] und Nierenstein, B. **41**, 77 [1908]; **42**, 1122 [1909]; **43**, 628 [1910].

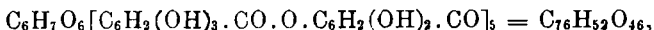
<sup>4)</sup> B. **30**, 3151 [1897]; **31**, 3167 [1898].

<sup>5)</sup> E. Fischer, B. **41**, 2890 [1908]; ferner E. Fischer und K. Freudenberg, A. **384**, 225 [1911].

ziemlich konstant bleibt, wenn auch nicht ganz einheitlich, so doch im wesentlichen eine Verbindung der Glucose ist. Wir denken dabei nicht an ein gewöhnliches Glucosid der Gallussäure oder der Digallussäure, denn dafür ist die Menge des Zuckers viel zu gering; wir glauben vielmehr, daß die Alkoholgruppen des Zuckers zur esterartigen Bindung der Säure dienen. Bekanntlich nimmt die Glucose 5 Acetyl und 5 Benzoyl auf, und das Pentacetat ist sogar in zwei isomeren Formen bekannt. Sie würde also auch imstande sein, 5 Mol. Gallussäure oder Digallussäure zu fixieren, und solche Verbindungen würden kein Carboxyl enthalten, sondern nur durch das Vorhandensein der vielen Phenolgruppen und vielleicht auch durch den Einfluß des Zuckerrestes einen schwach sauren Charakter haben.

Eine Verbindung von 1 Mol. Glucose mit 5 Mol. Digallussäure müßte bei der Hydrolyse 10.6 % Zucker und 100 % Gallussäure infolge der Wasseraufnahme liefern.

Das Molekulargewicht einer solchen Penta-digalloyl-glucose,



wäre 1700.4. Allerdings besteht auch die Möglichkeit, daß 1 Mol. Digallussäure mit dem Zucker glucosidartig, d. h. durch eine Phenolgruppe, und die übrigen vier esterartig verbunden sind. Wir halten das aber für weniger wahrscheinlich. Jedenfalls würde die Formel einer Penta-digalloyl-glucose mit allen bisherigen Beobachtungen über optische Aktivität, Molekulargewicht, geringe Acidität und mit den nachfolgend beschriebenen Resultaten der Hydrolyse und Analyse ziemlich gut übereinstimmen. Selbstverständlich beziehen sich unsere Schlüsse immer nur auf den Hauptbestandteil des Tannins, denn es gibt bisher keinerlei Beweis für dessen Homogenität, und für manche Handelsprodukte glauben wir als sicher annehmen zu können, daß sie andere Stoffe, z. B. Gallussäure, in wechselnder Menge enthalten.

Da die Tannin-Literatur so reich an verunglückten Spekulationen ist, so würden wir Bedenken tragen, diese Betrachtungen zu veröffentlichen, wenn sie nicht eine starke Stütze in den Resultaten der Synthese hätten. Es ist uns nämlich gelungen, aus Traubenzucker und Gallussäure künstlich einen Stoff zu bereiten, der zwar nicht mit dem Tannin identisch ist, aber damit in Bezug auf optische Aktivität, geringe Acidität, Leimfällung, Eisenfärbung, Alkaloidfällung, Löslichkeitsverhältnisse, Geschmack die größte Ähnlichkeit zeigt. Für die Bereitung dieses Körpers haben wir Traubenzucker mit Tricarbomethoxy-galloylchlorid kombiniert. Die Reaktion läßt sich zwar nicht, wie beim Benzoylchlorid, in wäßrig-alkalischer Lö-

sung ausführen, weil dann Verseifung der Carbomethoxy-Gruppen eintritt; dagegen gelingt die Kupplung leicht beim Schütteln von Traubenzucker mit einer Chloroformlösung von Tricarbomethoxy-galloylchlorid bei Anwesenheit von Chinolin. Das gereinigte Präparat enthält wahrscheinlich fünf Tricarbomethoxy-galloyl-Gruppen. Durch vorsichtige Verseifung mit Alkali gelingt es, die Carbomethoxy-Gruppen daraus völlig zu entfernen. So resultiert dann ein künstlicher Gerbstoff, der wahrscheinlich Pentagalloyl-glucose ist. Das Verfahren läßt sich ebensogut bei anderen Phenolcarbonsäuren anwenden. Wir haben es einstweilen geprüft für die *p*-Oxy-benzoesäure, werden es später aber auch auf Salicylsäure, Protocatechu-, Vanillin-, Kaffeesäure usw. übertragen. Daß an Stelle der Glucose andere Zucker treten können, ist wohl selbstverständlich; wir haben uns ferner durch Versuche mit  $\alpha$ -Methyl-glucosid überzeugt, daß seine Hydroxyle dieselbe Verbindungsfähigkeit besitzen.

Zum Beweis, daß auch die mehrwertigen Alkohole in den Bereich der Reaktion gehören, haben wir noch das Glycerin mit der Gallussäure kombiniert.

Durch diese Resultate ist der Synthese ein großes Gebiet erschlossen, und wir zweifeln nicht daran, daß die neue Erkenntnis auch für das Studium vieler anderer Gerbstoffe sich als fruchtbar erweisen wird.

So haben wir uns bereits durch die Hydrolyse mit Schwefelsäure überzeugt, daß der einzige kristallisierte Gerbstoff der Tanninklasse, die Chebulinsäure der Myrobalanen, deren Homogenität viel sicherer ist als diejenige des Tannins, ebenfalls Traubenzucker<sup>1)</sup> enthält. Wir werden darüber aber erst in einer späteren Abhandlung genauere Angaben machen.

Vermittels der Synthese wird sich wahrscheinlich auch die spezielle Frage der Konstitution des Tannins endgültig lösen lassen. Wir werden selbst versuchen, durch Kombination von Glucose mit den Digallussäuren bzw. ihren Methylderivaten Körper herzustellen, die mit dem Tannin oder Methylotannin verglichen werden können. Ferner glauben wir hervorheben zu sollen, daß die von uns benutzten Methoden besonders geeignet sind, hochmolekulare Substanzen von bekannter Struktur zu bereiten. Die oben erwähnte Penta-[tricarbomethoxy-galloyl]-glucose hat schon ein Molekulargewicht von 1810, und bei Verwendung von Di- und Tri-sacchariden, sowie der kohlenstoffreichen Fettsäuren. z. B. der Stearin- oder Melissinsäure, wird es kaum Schwierigkeit bieten, Verbindungen mit einem Molekulargewicht von

<sup>1)</sup> Vergl. H. Thoms, C. 1906, I, 1829.

mehreren Tausend zu gewinnen. Da es sicher Interesse bietet, die Eigenschaften solcher Stoffe zu kennen, so werden wir die Versuche bald in Angriff nehmen.

Endlich dürfte der Nachweis, daß die Kohlenhydrate ähnlich dem Glycerin vom Organismus offenbar leicht mit Säuren esterartig gekuppelt werden, der Biochemie einige neue Ausblicke eröffnen, und wir halten es schon jetzt für wahrscheinlich, daß man auch im Tierreich bald solchen Kombinationen begegnen wird.

### Reinigung und Elementaranalyse des Tannins.

Als Rohmaterial haben wir ausschließlich 2 Handelsprodukte, das reinste Präparat der Firma Merck (*Acidum tannicum leviss. puriss.*) und die Gerbsäure »Kahlbaum« verwandt. Letztere ist nach einer gültigen Mitteilung der Firma Kahlbaum im wesentlichen nach dem Verfahren von Rosenheim und Schidrowitz<sup>1)</sup> gereinigt.

Für die weitere Reinigung benutzten wir drei Methoden:

1. Extraktion mit Äther. 20 g Tannin (Merck), das im Exsiccator 8 Stdn. bei 50—60° getrocknet war, wurden 6-mal mit je 400 ccm Äther, der über Natrium getrocknet war, 48 Stdn. auf der Maschine geschüttelt und die Lösung jedesmal vom klebrigen Rückstand abgegossen. Die erste Fraktion gab 2.6 g, die letzte 1.4 g Rückstand. Im ganzen wurden 12 g gelöst. Für die Analyse und Hydrolyse dienten die vereinigten 3 letzten Extrakte.

Das Verfahren ist langwierig, nicht besonders wirksam und deshalb auch nicht empfehlenswert. Wir führen es nur an zum Beweise, daß der im Tannin enthaltene Zucker in einer ätherlöslichen Kombination vorhanden sein muß.

2. Extraktion mit Essigäther aus der mit Alkali neutralisierten wäßrigen Lösung. Das Verfahren ist kürzlich von den HHrn. A. G. Paniker und Stiasny<sup>2)</sup> auf Anregung von Hrn. A. G. Perkin gefunden und beschrieben worden. Wir glauben jedoch anführen zu dürfen, daß wir es unabhängig von jenen Herren schon im Juli 1911 in folgender Form angewandt haben:

50 g Tannin (Trockengewicht; Merck oder Kahlbaum) werden im Scheidetrichter mit 50 ccm Wasser angerührt, mit Essigäther überschichtet und unter Umrühren mit soviel 2-n. Natronlauge versetzt, daß die Flüssigkeit gegen rotes Lackmuspapier eben deutlich alkalisch reagiert. Die hierzu erforderliche Menge Natronlauge wird am besten vorher durch einen kleinen Versuch mit einer wäßrigen Lösung von einigen Gramm Tannin ermittelt. Jetzt haben wir schnell die Lösung 5-mal mit je 80 ccm frisch destilliertem Essigäther ausgeschüttelt, die vereinigten Auszüge 3—4-mal mit je 10 ccm Wasser gewaschen, dann unter vermindertem Druck bis zur Sirupkonsistenz eingedampft,

<sup>1)</sup> Soc 73, 882 [1898].

<sup>2)</sup> Paniker und Stiasny, Soc. 99, 1819 [1911].

und schließlich zur völligen Entfernung des Essigäthers den Rückstand wieder in 100 ccm Wasser gelöst und abermals unter 15—20 mm Druck verdampft. Es bleibt dabei ein honiggelber Sirup, der in eine Schale gegossen und im Vakuumexsiccator schließlich über Phosphorpentoxyd getrocknet wird. So gewinnt man das Tannin als spröde, sehr helle, amorphe Masse. Die Ausbeute beträgt etwa 30 g (Trockengewicht). Trotz des erheblichen Verlustes ist das Verfahren doch empfehlenswert, weil dadurch sicher alle Gallussäure, und wie wir glauben, alle Substanzen mit freiem Carboxyl entfernt werden.

3. Über das Kaliumsalz. Sie rührt her von Berzelius<sup>1)</sup>, scheint aber in Vergessenheit geraten zu sein. Wir haben sie in folgender Form angewandt. 55.5 g Gerbsäure »Kahlbaum« (entsprechend 50 g Trockensubstanz) wurden in 200 ccm Wasser gelöst, und zu der auf 0° abgekühlten Flüssigkeit unter gutem Rühren in dünnem Strahl ungefähr 50 ccm *n*-Kalilauge zugegeben, bis die Flüssigkeit oben blaues Lackmuspapier nicht mehr rötete. Der hierbei entstehende dicke, farblose, flockige Niederschlag wurde abgesaugt, abgepreßt und in 60 ccm warmem Wasser gelöst. Beim Abkühlen auf 0° schied sich das Salz wieder ab. Es wurde abermals filtriert und abgepreßt, dann im Scheidetrichter mit 50 ccm *n*-Schwefelsäure übergossen und 3-mal mit je 100 ccm Essigäther tüchtig durchgeschüttelt. Die Verarbeitung der Essigäther-Anzüge geschah wie zuvor beschrieben. Die Ausbeute betrug 70% des angewandten Tannins.

Wie schon andere Beobachter, z. B. Thoms<sup>2)</sup>, vermerkt haben, hält das Tannin hartnäckig organische Lösungsmittel zurück, die durch Erhitzen selbst im Vakuum schwer zu entfernen sind. Es ist deshalb ratsam, alle Präparate, die mit organischen Lösungsmitteln in Berührung waren, nochmals in wenig Wasser zu lösen und im Vakuumexsiccator einzutrocknen. Dabei bleibt eine bröckelige, leicht zerreibbare, amorphe Masse zurück. Wird dieses Material unter 10—15 mm Druck 5—6 Stunden über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet, so pflegt alles Wasser wegzugehen. Wir haben uns aber jedesmal an einer Probe überzeugt, daß unter denselben Bedingungen bei 135° im Vakuum kein Gewichtsverlust mehr eintrat. Wir bemerken, daß dieses getrocknete Tannin so hygroskopisch ist, wie auch Hjin<sup>3)</sup> betont hat, daß alle Wägungen unter Ausschluß der atmosphärischen Feuchtigkeit geschehen müssen.

Für die nachfolgenden Analysen dienten 6 verschiedene Präparate.

I ist aus Tannin von Merck nach der Methode 2 bereitet, II ist ebenso, aber aus Gerbsäure »Kahlbaum« hergestellt, III ist aus Gerbsäure »Kahlbaum« nach der 3. Methode, d. h. über das Kaliumsalz gereinigt, IV ist nicht gereinigte, aber aus Wasser umgelöste Gerbsäure »Kahlbaum«, V ist

<sup>1)</sup> Berzelius, Jahresbericht der Chemie 7, 250 [1827].

<sup>2)</sup> Berichte d. Deutsch. Pharm. Ges. 15, 306 [1905]; C. 1906, I, 291.

<sup>3)</sup> B. 44, 3318 [1911].

aus Merckschem Tannin nach der zuerst angeführten Methode, d. h. mit Äther, hergestellt<sup>1)</sup>.

I. 0.1772 g Sbst.: 0.3463 g CO<sub>2</sub>, 0.0515 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1964 g Sbst.: 0.3867 g CO<sub>2</sub>, 0.0579 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.1618 g Sbst.: 0.3181 g CO<sub>2</sub>, 0.0490 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.1865 g Sbst.: 0.3635 g CO<sub>2</sub>, 0.0567 g H<sub>2</sub>O. — V. 0.1116 g Sbst.: 0.2152 g CO<sub>2</sub>, 0.0323 g H<sub>2</sub>O.

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	53.30	53.70	53.62	53.16	52.59
H	3.25	3.30	3.39	3.40	3.24

Zum Vergleich stellen wir die Werte zusammen, die sich berechnen für

	C	H
Digallussäure . . . . .	52.16	3.13
Pentagalloyl-glucose . . . . .	52.33	3.43
Penta-digalloyl-glucose . . . . .	53.63	3.08

Die Unterschiede zwischen diesen Werten sind so gering, daß es bei den Eigenschaften des Tannins unmöglich ist, durch die Analyse allein zwischen den Formeln zu entscheiden. Immerhin ist es bemerkenswert, daß mit den am sorgfältigsten gereinigten Präparaten Werte erhalten wurden, die am besten auf Penta-digalloyl-glucose stimmen.

#### Optische Untersuchung.

Analysensubstanz I. 0.1398 g Sbst., Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 13.950 g;  $d^{20} = 1.003$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht und 20°: 0.68° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +67.65^\circ (\pm 2^\circ)$ .

Ein anderes Präparat gleicher Darstellung gab: 0.0566 g Sbst.; Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 5.8258 g;  $d^{20} = 1.006$ , Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.37° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +70.09^\circ (\pm 1^\circ)$ .

0.1566 g des gleichen Präparats; Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 1.5653 g;  $d^{20} = 0.835$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.54° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +18.43^\circ (\pm 0.3^\circ)$ .

Analysensubstanz III: 0.0951 g Sbst.; Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 9.257 g;  $d^{20} = 1.004$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.73° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +70.77^\circ (\pm 2^\circ)$ .

0.0499 g der gleichen Sbst.; Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 4.973 g;  $d = 1.004$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 18° und Natriumlicht 0.69° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{18} = +68.48^\circ (\pm 2^\circ)$ .

Analysensubstanz V: 0.0893 g Sbst.; Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 9.0879 g;  $d^{20} = 1.005$ ; Drehung im 2-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.15° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +58.23^\circ (\pm 1^\circ)$ .

<sup>1)</sup> Die früheren Angaben über die Zusammensetzung des Tannins sind so zahlreich, daß wir sie nicht anführen können. Wir begnügen uns deshalb damit, nur die neuesten Publikationen von Iljin (B. 44, 3318 [1911]) und von Steinkopf und Sargarian (B. 44, 2904 [1911]) zu erwähnen.

## Acidität des Tannins.

Walden hat die elektrische Leitfähigkeit bestimmt und viel geringer gefunden als diejenige der Digallussäure von Schiff. Andererseits haben neuerdings Paniker und Stiasny die Zersetzung des Diazoesigäthers durch Tannin untersucht<sup>1)</sup>. Sie finden zwar, daß K erheblich kleiner ist als bei der Gallussäure, ungefähr  $\frac{1}{6}$  davon, aber sie halten den Wert doch für groß genug, um die Ansicht zu bestreiten, daß Tannin kein freies Carboxyl besitze. Walden hat auch Titrierversuche mit Tannin und  $\frac{1}{26}$ -Baryt bei Gegenwart von Phenolphthalein angestellt, aber ohne entscheidendes Resultat<sup>2)</sup>. Wir haben für diesen Zweck  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge benutzt und solange zur ungefähr 10—20-prozentigen wäßrigen Tanninlösung unter sorgfältigem Umrühren hinzugesetzt, bis bei der Tüpfelprobe blaues Lackmuspapier gar nicht mehr gerötet wird. Dieser Punkt läßt sich nicht scharf feststellen, und infolgedessen schwanken die Beobachtungen um etwa 10 % des Gesamtwertes bei verschiedenen Versuchen, aber auf alle Fälle glauben wir doch, daß die erhaltenen Zahlen Maximalwerte für die Acidität sind. Wir fanden so für verschiedene Sorten Tannin, die nach den oben erwähnten Methoden 2 und 3 gereinigt waren, daß 1 g Trockensubstanz 5.8—6.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge verbrauchte. Für eine ungereinigte Probe Mercksches Tannin betrug die Zahl 10—10.5 ccm. Zum Vergleich führen wir an: Pyrogallol 1 ccm, Gallussäure 58—60 ccm, krystallisierte Diprotocatechusäure 35.4 ccm und krystallisierte Digallussäure<sup>3)</sup> 33.5 ccm, während zur Neutralisation des Carboxyls nach der Berechnung nötig sind für Gallussäure 58.8 ccm, für Diprotocatechusäure 34.5 ccm und für Digallussäure 31.1 ccm.

Nach diesen Resultaten würde die Acidität des Tannins nur ungefähr  $\frac{1}{10}$  von derjenigen der Gallussäure sein.

## Hydrolyse des Tannins.

Schon Strecker hat beobachtet, daß die Spaltung des Tannins durch verdünnte Säuren bei 100° recht langsam vonstatten geht. Nach unseren Erfahrungen ist bei Anwendung von 5-prozentiger Schwefelsäure der Prozeß erst nach 60—70 Stunden fast beendet. Für den Nachweis und die Bestimmung des Zuckers entfernte Strecker Gallussäure und Gerbstoff durch Bleicarbonat und -acetat. Um gleichzeitig Gallussäure und Zucker zu bestimmen, haben wir sein Verfahren in folgender Weise modifiziert.

<sup>1)</sup> Soc. 99, 1819 [1911].    <sup>2)</sup> B. 31, 3171 [1898].

<sup>3)</sup> E. Fischer und K. Freudenberg, A. 384, 225 [1911].



Eine Tanninmenge, die 10 g Trockensubstanz entspricht, wird mit 100 ccm 5-prozentiger Schwefelsäure in einem Kolben aus Jenaer Resistenzglas mit langem Luftkühler im siedenden Wasser erhitzt. Nach einigen Stunden beginnt die von Anfang an hellbraune Flüssigkeit sich dunkler zu färben und ist zu Ende der Operation ganz undurchsichtig. Bleibt die abgekühlte Lösung jetzt 12 Stunden im Eisschrank, so scheidet sich der größere Teil der Gallussäure als tiefdunkle Krystallmasse ab. Aus dem wesentlich helleren Filtrat fällt man nun in der Hitze die Schwefelsäure genau durch eine heiße Lösung von Bariumhydroxyd, wobei jeder Überschuß der Base zu vermeiden ist. Das stark eingeeengte Filtrat gibt eine zweite Krystallisation von Gallussäure. Um letztere möglichst vollständig zu gewinnen, wird die konzentrierte Mutterlauge dreimal mit je 30 ccm Essigäther ausgeschüttelt. Der mit etwas Wasser sorgfältig gewaschene Essigäther hinterläßt beim Verdampfen einen Sirup; wird dieser mit wenig warmem Wasser aufgenommen, so entsteht beim längeren Stehen in der Kälte eine dritte Krystallisation von Gallussäure. Die Mutterlauge gibt beim Ausäthern und späteren Umkrystallisieren des Extraktes eine vierte, sehr kleine Krystallisation. Die vereinigten 4 Krystallisationen wurden ohne weitere Reinigung an der Luft getrocknet und als Gallussäure + 1 Mol. Wasser in Rechnung gestellt.

Der Zucker befindet sich in der ersten, mit Essigäther behandelten Mutterlauge und dem Waschwasser, mit dem der Essigätherauszug behandelt war. Beide werden vereinigt, die Flüssigkeit (10—15 ccm) ist noch braun gefärbt. Sie wird mit 1 g reinstem Bleicarbonat 15 Minuten aufgekocht, dann unter weiterem Kochen abwechselnd mit kleinen Mengen einer konzentrierten, wäßrigen, heißen Lösung von einfach basischem Bleiacetat und mit wenig Bleicarbonat versetzt, bis die Flüssigkeit gegen Lackmus neutral reagiert. Man leitet nun bis zum Erkalten der Flüssigkeit Kohlensäure ein, saugt ab und wäscht mit warmem Wasser. Das klare, wenig gefärbte Filtrat ist frei von Gerbstoff, enthält aber eine kleine Menge Blei. Es wird unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff behandelt und das farblose Filtrat durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreit. Diese Flüssigkeit wurde direkt polarimetrisch und durch Titration mit Fehlingscher Lösung untersucht. Zur Kontrolle haben wir den Zucker noch gravimetrisch bestimmt, indem wir die Lösung unter geringem Druck verdampften, nach Zusatz von Wasser abermals verdampften und in einem gewogenen Schälchen unter Benutzung eines mäßig erwärmten Sandbades im Vakuumexsiccator bis zum konstanten Gewicht trockneten. Der Zucker wurde dabei als gelbe, seltener als fast farblose, spröde, amorphe Masse gewonnen. In einem aliquoten Teil haben wir noch den Gehalt an Asche, der von den Glasgefäßen herrührte und meist recht gering war, ermittelt.

Die 3 Bestimmungsmethoden ergaben unter einander etwas abweichende Werte. Das ist leicht erklärlich. Denn bekanntlich wird der Traubenzucker beim langen Erhitzen mit verdünnten Säuren teilweise in Produkte von anderem Reduktions- und Drehungsvermögen verwandelt. Bei dem gravimetrischen Verfahren ist außerdem noch zu berücksichtigen, daß die völlige Trocknung amorpher Massen im Exsiccator äußerst schwierig ist. Daß es

sich beim Zucker hauptsächlich um *d*-Glucose handelt, haben wir festgestellt durch die Gär- und Osazon-Probe. Das Osazon zeigte den Zersetzungspunkt sowie die anderen äußeren Eigenschaften des Phenylglucosazons.

0.1562 g Sbst.: 0.3449 g CO<sub>2</sub>, 0.0886 g H<sub>2</sub>O. — 0.1561 g Sbst.: 20.3 ccm N (14°, 769 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (358.22). Ber. C 60.30, H 6.19, N 15.64.

Gef. » 60.22, » 6.35, » 15.51.

Wenn bei kürzerem Erhitzen die Hydrolyse unvollständig geblieben ist, so findet sich neben Gallussäure und Zucker in der Flüssigkeit noch ein dunkel gefärbtes Produkt von gerbstoffähnlichem Charakter. Es geht zum Teil in den Essigäther über, zum anderen Teil findet es sich im Bleiniederschlag. Die im Essigäther enthaltene Menge findet sich schließlich in den letzten Mutterlaugen, die nach dem Auskrystallisieren der Gallussäure bleiben. Sie hinterlassen beim Verdampfen eine pechschwarze spröde Masse, die noch stark Leimlösung fällt. Um den anderen, im Bleiniederschlag enthaltenen Teil derselben Substanz zu gewinnen, wird der Niederschlag in warmem Wasser suspendiert, durch einen mäßigen Überschuß von Schwefelsäure zerlegt, in dem Filtrat die Schwefelsäure genau durch Barytwasser gefällt und die Mutterlauge ganz eingedampft. In der folgenden Tabelle ist dieses schlecht definierbare Produkt als Gerbstoff-Rest aufgeführt.

Um uns über die Fehler der Methode zu unterrichten, haben wir noch einige willkürlich hergestellte Gemische von reinem Traubenzucker und Gallussäure genau auf die gleiche Art mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, aber die Zeitdauer ungefähr halb so lang gewählt in der Erwägung, daß ja aus dem Tannin die beiden Spaltprodukte erst allmählich entstehen.

Auch hier war die zurückgewonnene Gallussäure ebenso dunkel gefärbt, wie die aus Tannin erhaltene. Diese Kontrollversuche zeigen, daß die quantitativen Resultate keinen Anspruch auf große Genauigkeit haben. Insbesondere sind die Verluste an Zucker relativ groß. Aber sie genügen, um ein ungefähres Bild von der Bedeutung der Zahlen zu geben, die beim Tannin resultieren.

Die meisten, in der Tabelle angeführten Versuche sind mit der Gerbsäure »Kahlbaum« angestellt. Ferner wurden die 4 Tanninsorten untersucht, die wir selbst aus käuflichen Präparaten hergestellt und nach den früher beschriebenen Methoden gereinigt hatten.

Endlich haben wir noch ein Tannin »Kahlbaum« ebenso wie Strecker mit 11-prozentiger Schwefelsäure gespalten, wobei auf 10 g trocknes Tannin auch 100 ccm der Säure angewandt wurden, aber die Erhitzung auf 100° nur 24 Stunden dauerte. Das Resultat war im wesentlichen das gleiche wie beim 70-stündigen Erhitzen mit 5-prozentiger Säure. Dagegen ist die Menge des Zuckers viel geringer, als die von Strecker gefundene.

Benutztes Material	Dauer der Hydrolyse Stdn.	Gallussäure wasserfrei %	Gerbstoffrest %	Glucose in Prozenten				Summa %
				Polarimetrisch	Titrimetrisch	Gravimetrisch	Durchschnitt	
Gerbsäure »Kahlbaum«	5					0.5	0.5	
	20					1.1	1.1	
	24	80.2	13	1.3	2.2	2.5	2.0	95.2
	45	90.4	3.9	4.6	3.8	4.7	4.4	98.7
	60	88.7	1.5	5.8	6.9	7.6	6.8	97.0
	72	93.7	1.5	7.3	7.5	9.0	7.9	103.1
Tannin Merck	87	90.9		5.0	6.4	7.9	6.4	97.3
	0			0	0			
	8					2.6	2.6	
	24	87.2				4.9	4.9	
Tannin Merck nach Reinigungsmethode 1	72	94	1	5.3	7.4	8.3	7.0	102
	8			3	4		3.5	
Tannin Merck nach Reinigungsmethode 2	18	72.7	22.2			3.2	3.2	98.1
	72	93.6		5.9	6.0	8.4	6.8	100.4
Gerbsäure »Kahlbaum« nach Reinigungsmethode 2	24	81.2	18	3.1	3.1	3.3	3.2	102.4
Gerbsäure »Kahlbaum« nach Reinigungsmethode 3	51	92.1	3.8	7.5	6.8	7.6	7.3	103.2
Gerbsäure »Kahlbaum« mit 11-proz. Schwefelsäure	24	94.3		4.6	6.8	7.3	6.2	100.5
Gemisch von								
95.2% wasserfr. Gallussäure	24	90.2				3.7	3.7	93.9
4.8% Glucose								
91.8% wasserfr. Gallussäure	30	86.8	1.3	4.0	3.8	5.1	4.3	92.4
8.2% Glucose								
86.6% wasserfr. Gallussäure	30	85.0		7.8	9.1	10.3	9.1	94.1
13.4% Glucose								

### Darstellung des Tricarbomethoxy-galloylchlorids.

Für die nachfolgenden Versuche waren größere Mengen des Chlorids nötig, und da von seiner Beschaffenheit die Reinheit der neuen Produkte abhängig ist, so haben wir das frühere Verfahren<sup>1)</sup> in folgender Weise modifiziert:

260 g möglichst reine, trockene und fein zerriebene Tricarbomethoxygallussäure werden mit 200 g frischem, rasch gepulvertem Phosphorpentachlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit erst geschüttelt und später auf dem Wasserbad erwärmt, bis ein klares, gelbbraunes Öl neben etwas unverändertem Pentachlorid entstanden ist. Man verdampft nun unter 10–15 mm aus einem Bade von 40–50° und löst den festen, krystallinischen Rückstand unter Erwärmen in 260 g trockenem Kohlenstofftetrachlorid.

<sup>1)</sup> E. Fischer, B. 41, 2886 [1908].

Die Lösung wird von dem unveränderten Phosphorpentachlorid abgossen und einige Stunden in einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und entweder mit einem Gemisch von 30 ccm Kohlenstofftetrachlorid und 10 ccm Petroläther gewaschen oder noch besser hydraulisch abgepreßt. Ausbeute etwa 220 g. Man löst diese wieder in 220 g heißem Kohlenstofftetrachlorid, fügt wenig trockene Tierkohle zu und kühlt die heiß filtrierte Flüssigkeit durch eine Kältemischung. Die Krystalle werden in der gleichen Weise wie zuvor behandelt. Ausbeute etwa 200 g.

Den Schmelzpunkt fanden wir 5° höher als früher, d. h. bei 91—92° (korr.). Das Präparat ist völlig weiß, bildet verhältnißmäßig große Krystalle und ist bei Ausschluß von Feuchtigkeit lauge haltbar.

#### Penta-[tricarbomethoxy-galloyl]-glucose.

In einer starkwandigen Standflasche werden 10 g gebentelte und scharf getrocknete  $\alpha$ -Glucose übergossen mit einer Lösung von 106 g Tricarbomethoxy-galloylchlorid ( $5\frac{1}{4}$  Mol.) in 150 ccm Chloroform, das über Phosphorpenoxyd destilliert war. Dazu fügt man 37.7 g scharf getrocknetes Chinolin ( $5\frac{1}{4}$  Mol.) und schüttelt zunächst mit der Hand. Um die anfangs eintretende schwache Erwärmung zu verhindern, kühlt man durch Eiswasser. Nach etwa 1 Stunde bringt man die Flasche auf die Maschine und schüttelt bei Zimmertemperatur. Ist der Zucker fein genug gepulvert, so geht er im Lauf von 24 Stunden völlig in Lösung. Man läßt dann noch 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Flüssigkeit ist zum Schluß hellgelb gefärbt und ziemlich zähflüssig. Sie wird mit 50 ccm Chloroform verdünnt und unter Umschütteln mit Methylalkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt. Diese Mischung gießt man in dünnem Strahl unter starkem mechanischem Rühren in 1500 ccm Methylalkohol. Dabei fällt das Kuppelungs-Produkt zunächst als flockige Masse aus, die sich aber bald in einen zähen Kuchen verwandelt. Man dekantiert die überstehende Flüssigkeit möglichst bald, verrührt den Rückstand mit 300 ccm Methylalkohol und schüttelt das Gemisch einige Stunden, bis die zähe Masse größtenteils fest geworden und in der Flüssigkeit als feines Pulver suspendiert ist. Werden die am Boden liegenden größeren Stücke nochmals mit frischem Methylalkohol verrieben, so verwandeln sie sich auch ziemlich rasch in feines Pulver. Dieses wird schließlich abgesogen, mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute etwa 75 g.

Das Produkt ist ein lockeres, völlig farbloses, aber amorphes Pulver. Es enthält noch etwas Chlor und außerdem Chinolin, das man beim Kochen einer Probe mit Alkali leicht am Geruch erkennt. Um dieses zu entfernen, löst man die ganze Menge in 300 ccm Chloroform und schüttelt mehrmals mit je 75 ccm 10-prozentiger Schwefel-

säure. Die Chloroformlösung wird nochmals mit Wasser gewaschen und unter Umrühren in viel Petroläther eingegossen. Das gefällte Produkt ist wieder ein weißes Pulver, diesmal aber frei von Chinolin und Chlor. Alle Versuche, es zu krystallisieren, blieben bisher erfolglos. Wir haben es deshalb direkt für die Analyse benutzt, nachdem es unter 15 mm Druck bei 75° über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den für die Formel einer Penta-[tricarbomethoxy-gallyol]-glucose ( $C_{71}H_{62}O_{56}$ ) berechneten Zahlen so gut überein, wie man es bei der Beschaffenheit des Produktes nur verlangen kann. Trotzdem hat die Analyse keine entscheidende Bedeutung, weil sich für eine Tetra-[tricarbomethoxy-gallyol]-glucose,  $C_{58}H_{52}O_{46}$  sehr ähnliche Werte berechnen.

0.1521 g Sbst.: 0.2636 g  $CO_2$ , 0.0453 g  $H_2O$ .

$C_{71}H_{62}O_{56}$  (1810.5). Ber. C 47.06, H 3.45.

$C_{58}H_{52}O_{46}$  (1484.4). » » 46.89, » 3.53.

Gef. » 47.27, » 3.33.

Wir haben deshalb noch die Menge der Kohlensäure bestimmt, die bei der Verseifung der Carbomethoxy-Gruppen durch Alkali frei wird.

Zu dem Zwecke wurde die abgewogene Menge Substanz in einem Fraktionierkölbchen, das mit Tropftrichter und Gaszuleitungsrohr verbunden war, in Aceton gelöst, der Apparat mit Wasserstoff gefüllt, dann eine 10-proz. wäßrige Natronlauge, die frisch aus Natrium bereitet und kohlensäurefrei war, in erheblichem Überschuß zugefügt, die Flüssigkeit gelinde erwärmt und schließlich im Wasserstoffstrom bis zur völligen Verjagung des Acetons unter vermindertem Druck eingedampft. Nachdem nun der Fraktionierkolben mit einem kleinen Rohr, das mit Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid beschickt war, und einem Kaliapparat verbunden war, wurde durch den Tropftrichter überschüssige, verdünnte Schwefelsäure eingebracht und die Kohlensäure in der üblichen Weise aus der Flüssigkeit in den Kaliapparat übergeführt. Zum Schluß war es noch nötig, den im Kaliapparat befindlichen Wasserstoff durch trockne, kohlensäurefreie Luft zu ersetzen. Das Verfahren scheint uns für alle ähnlichen Fälle anwendbar<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Daniel und M. Nierenstein (B. 44, 701 [1911]), die sich in neuerer Zeit auch mit den Carbomethoxy-Derivaten der Phenolcarbonsäuren beschäftigten und die Ermittlung der abspaltbaren Kohlensäure für die Bestimmung der Phenolgruppen benutzen wollen, haben die Verseifung der Carbomethoxy-Gruppen durch Pyridin ausgeführt. Es scheint uns aber bequemer und sicherer, die Abspaltung der Kohlensäure durch Alkali

Leider hat das Resultat in unserem speziellen Falle auch keine entscheidende Bedeutung, denn die Menge der Kohlensäure, die aus der Penta-[tricarbomethoxy-galloyl]-glucose und dem Tetra-Derivat entstehen kann, ist auch nicht wesentlich verschieden, und der von uns gefundene Wert steht in der Mitte der beiden berechneten.

0.2350 g Subst.: 0.0848 g CO<sub>2</sub>.

C<sub>71</sub>H<sub>62</sub>O<sub>56</sub> (15 Mol. CO<sub>2</sub>). Ber. CO<sub>2</sub> 36.45.

C<sub>35</sub>H<sub>34</sub>O<sub>46</sub> (12 Mol. CO<sub>2</sub>). Ber. CO<sub>2</sub> 35.57. Gef. CO<sub>2</sub> 36.09.

Die Bestimmung des leicht abspaltbaren Methyls nach Zeisel würde noch weniger entscheidend sein.

Nach den analytischen Befunden und der Beschaffenheit des Präparates sind wir also nicht in der Lage, die oben angewandte Formel sicher zu beweisen. Wir glauben aber doch sagen zu können, namentlich auch mit Rücksicht auf die Eigenschaften der daraus entstehenden Galloyl-glucose, daß es der Hauptmenge nach die Penta-Verbindung ist.

Diese kann gerade so wie die Pentacetyl-glucose in zwei isomeren Formen existieren. Nun hat Behrend<sup>1)</sup> nachgewiesen, daß beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Pyridin die  $\alpha$ -Glucose überwiegend  $\alpha$ -Pentacetat und die  $\beta$ -Glucose fast quantitativ  $\beta$ -Acetat liefert. Wenn bei dem von uns angewandten Verfahren dieselben Beziehungen bestehen, so müßte unser Produkt, da wir von der  $\alpha$ -Glucose ausgegangen sind, auch im wesentlichen aus  $\alpha$ -Verbindung bestehen, und dasselbe würde für alle die nachfolgend beschriebenen Glucosederivate gelten. Ob dieser Schluß berechtigt ist, wird sich durch die Übertragung unserer Versuche auf die  $\beta$ -Glucose prüfen lassen<sup>2)</sup>.

Was die äußeren Eigenschaften der Penta-[tricarbomethoxygalloyl]-glucose anbetrifft, so hat sie als gänzlich amorphe

---

zu bewerkstelligen. Für den Zweck, den Daniel und Nierenstein im Auge haben, ist übrigens das Verfahren sicherlich nicht allgemein brauchbar, denn die Carbomethoxylierung geht bei den Phenolcarbonsäuren mit *ortho*-ständigem Carboxyl in wäßrig-alkalischer Lösung nur unvollständig vorstatten, und selbst bei der Carbomethoxylierung nach F. Hofmann unter Mitwirkung von tertiären organischen Basen stellen sich in einzelnen Fällen, wie später an der Pyrogallol-carbonsäure gezeigt werden soll, Schwierigkeiten ein.

<sup>1)</sup> A. 331, 359 [1904]; 353, 109 [1907].

<sup>2)</sup> Wir haben auch die Benzoylierung der  $\alpha$ -Glucose unter denselben Bedingungen in Angriff genommen und bereits ein Produkt erhalten, das sich von der bekannten Pentabenzoyl-glucose namentlich durch das viel größere Drehungsvermögen unterscheidet.

Substanz keinen bestimmten Schmelzpunkt. Im Capillarrohr beginnt sie gegen  $90^{\circ}$  zu sintern, wird dann allmählich durchsichtig und fängt, ohne flüssig zu werden, gegen  $130^{\circ}$  an, langsam Gas zu entwickeln.

Sie ist unlöslich in Wasser, recht schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und namentlich in Ligroin. Dagegen löst sie sich leicht in Aceton, Essigäther, Chloroform und Acetylentetrachlorid. Mit Benzol übergossen, wird sie zuerst klebrig und löst sich erst beim längeren Umschütteln. Die Lösung in Aceton gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Für die optische Untersuchung wurde die Lösung in Acetylentetrachlorid benutzt.

0.097 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung 2.959 g,  $d^{20} = 1.564$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei  $20^{\circ}$  und Natriumlicht  $1.76^{\circ}$  nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 34.34^{\circ} (\pm 0.4^{\circ}).$$

Das Drehungsvermögen war übrigens bei verschiedenen Präparaten nicht ganz gleich.

#### Penta-galloyl-glucose.

15 g gereinigte Carbomethoxy-Verbindung werden in 75 ccm frisch destilliertem Aceton gelöst und im Wasserstoffstrom mit 132 ccm 2-n. Natronlauge (32 Mol.) langsam versetzt. Durch Kühlung sorgt man dafür, daß dabei die Temperatur  $20^{\circ}$  nicht übersteigt. Die anfangs klare Lösung trübt sich nach einigen Minuten, wird aber nach Zusatz von 30—40 ccm Wasser wieder klar. Die Temperatur soll andauernd  $20^{\circ}$  betragen. Nachdem die Lösung von jetzt an noch  $\frac{1}{2}$  Stunde gestanden hat, wird mit 51 ccm 5-n. Schwefelsäure angesäuert, das Aceton unter geringem Druck bei gewöhnlicher Temperatur verjagt und die hellgelbe Flüssigkeit mit soviel verdünnter Natronlauge versetzt, bis die Farbe wieder in Braunrot umzuschlagen beginnt. Nun wird die schwach saure Flüssigkeit bei  $35-40^{\circ}$  unter 15—20 mm zur Trockne eingedampft und der harzige Rückstand solange mit Essigäther bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, bis aller Gerbstoff gelöst ist und die Salze fein suspendiert sind. Dazu ist es nötig, den Essigäther öfter abzugießen (im ganzen wurden 300 ccm gebraucht) und die Lösung durch Umschütteln mit kleinen Granaten zu beschleunigen. Die filtrierte Essigätherlösung wird mit dem gleichen Volumen absolutem Äther versetzt und ein geringer, stark gefärbter Niederschlag abfiltriert. Das hellgelbe Filtrat verdampft man unter vermindertem Druck, löst den Rückstand in 30 ccm Wasser und engt auf die Hälfte ein. Diese wäßrige Lösung des Gerbstoffes ist durch einen sehr geringen milchigen Niederschlag getrübt, der vielleicht durch Spuren von Chinolin verursacht ist. Sie wird in

ein Schälchen gespült und im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium, zuletzt im gelind erwärmten Sandbad über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Der Rückstand ist eine gelbe, leicht zerreibbare, amorphe Masse. Die Ausbeute betrug etwa 5.7 g oder 73% der Theorie.

Zur Reinigung haben wir das Produkt in der 5-fachen Menge Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, die Flüssigkeit durch halbstündiges Schütteln mit wenig Tierkohle geklärt und das Filtrat unter geringem Druck auf etwa 15 ccm eingeeengt. Dann wurde die Galloyl-glucose genau so wie das Tannin bei der Reinigungsmethode 2 durch Ausschütteln der neutralisierten Lösung mit Essigäther isoliert. Ausbeute 3.8 g. Das Produkt war hellgelb. Zur Analyse wurde es fein zerrieben und bei 100° unter 10—15 mm Druck bis zur Gewichtskonstanz etwa 6 Stunden getrocknet. Die gefundenen Zahlen stimmen ziemlich gut auf die Formel einer Pentagalloyl-glucose,  $C_{41}H_{32}O_{26}$ .

0.1701 g Sbst.: 0.3274 g  $CO_2$ , 0.0576 g  $H_2O$ . — 0.1949 g Sbst.: 0.3745 g  $CO_2$ , 0.0640 g  $H_2O$ .

$C_{41}H_{32}O_{26}$  (940.26). Ber. C 52.33, H 3.43.

Gef. » 52.49, 52.41, » 3.79, 3.67.

Aber wir müssen auch hier wieder bemerken, daß die für Tetragalloyl-glucose,  $C_{34}H_{28}O_{22}$ , berechneten Zahlen sehr ähnlich sind.

Trotzdem glauben wir nach allen vorliegenden Beobachtungen, daß das Präparat im wesentlichen Pentagalloyl-glucose ist.

Die Drehung wurde ebenso wie beim Tannin in etwa 1-proz. wäßriger Lösung bestimmt. 0.0311 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung 2.9713 g;  $d^{20} = 1.004$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht + 0.33° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +31.4^\circ (\pm 2^\circ)$ .

Ein anderes Präparat gab folgende Werte: 0.0544 g Sbst.; Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 2.478 g;  $d^{20} = 1.009$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht + 0.79° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +35.7^\circ (\pm 1^\circ)$ .

Drehung in Alkohol. 0.036 g Sbst.; Gesamtgewicht der Lösung 1.6024 g;  $d^{20} = 0.785$ . Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0.78° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +44.4^\circ (\pm 1^\circ)$ .

In trockenem Zustand erweicht es oberhalb 150° und zersetzt sich von 160° ab unter langsamer Gasentwicklung. Tannin (nach Reinigungsmethode 3) zeigt die gleiche Erscheinung etwa 70° höher.

In den übrigen äußeren Eigenschaften ist die Galloyl-glucose dem Tannin zum Verwechseln ähnlich. Zum Vergleich führen wir folgende Beobachtungen an.

Der Geschmack ist stark adstringierend und bitter, aber nicht sauer.

In Wasser ist sie leicht löslich, und die nicht zu verdünnte Lösung trübt sich beim Abkühlen auf 0° milchig, genau so wie sorg-



fältig gereinigtes Tannin. Sie gibt ferner mit wenig *n*-Kalilauge einen starken Niederschlag, der wiederum von der entsprechenden Tannin-Fällung nicht zu unterscheiden ist.

Die 1-proz. wäßrige Lösung der Galloylglucose wird durch das gleiche Volumen 5-*n*. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur gerührt, und beim Abkühlen auf 0° entsteht ein reichlicher, sehr feiner, amorpher Niederschlag.

Die 1-proz. wäßrige Lösung fällt Leimlösung ungefähr ebenso stark wie das Tannin bei gleicher Konzentration.

In Alkohol ist die Galloylglucose ebenfalls leicht löslich und gibt in dieser Flüssigkeit mit Kaliumacetat ebenso wie Tannin eine starke weiße Fällung.

Versetzt man die 20-proz. alkoholische Lösung von Galloylglucose mit dem gleichen Volumen einer 10-proz. alkoholischen Arsensäure-Lösung, so geseht die Flüssigkeit in einigen Sekunden zu einer klaren, steifen Gallerte. Beim Tannin tritt diese Erscheinung nach der Beobachtung von Walden<sup>1)</sup> schon bei halb so konzentrierten Lösungen ein.

Die Ähnlichkeit der Galloylglucose mit dem Tannin erstreckt sich ferner auf die Löslichkeit in den sonstigen organischen Solvenzien, ausgenommen Äther, in dem es sich in der Wärme viel leichter als Tannin löst, ferner auf die Färbung mit Eisenchlorid und endlich auf die Fällungen mit wäßrigen Lösungen von Pyridin, Brucin, Chinin-acetat und Chinolin-acetat. Ein kleiner Unterschied ergibt sich dagegen in der Acidität. Sie ist bei der Galloylglucose etwas größer. Wir fanden sie unter den für Tannin früher angegebenen Bedingungen zwischen 9 und 13 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge für 1 g Substanz. Die Zahlen lassen an Genauigkeit zu wünschen übrig, weil die Versuche mit sehr kleinen Mengen angestellt werden mußten.

Die Hydrolyse wurde genau wie beim Tannin, aber nur mit je 1 g Substanz ausgeführt. Dadurch erklärt sich der erhebliche Verlust. Aber die Zahlen genügen doch zum Beweise, daß die Spaltung hier ungefähr in gleicher Art wie beim Tannin vonstatten geht.

Dauer der Hydrolyse in Stunden	% Gal-lussäure wasser-frei	% Gerbstoffrest	% Glucose				Summe
			polarimetrisch	titrimetrisch	gravimetrisch	Durchschnitt	
6	39	30	0.9	1.1–1.4		1.1	70
72	72	5	5.5	6.6	7.5	6.5	83.5

<sup>1)</sup> B. 31, 3173 [1898].

Das aus dem Zucker dargestellte Phenylglucosazon zeigte den gewöhnlichen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt.

Penta-[*p*-carbomethoxy-oxybenzoyl]-glucose.

1 g fein gesiebte Glucose, 7.2 g *p*-Carbomethoxy-oxybenzoylchlorid (6 Mol.), 4.3 g Chinolin (6 Mol.) und 5 ccm Chloroform werden nach anfänglicher Kühlung 22 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt.

Die klare, hellgelbe Flüssigkeit bleibt noch 12 Stunden stehen, wird dann mit 20 ccm Chloroform verdünnt und zur Entfernung des Chinolins 5-mal mit je 20 ccm 10-proz. Schwefelsäure durchgeschüttelt. Nachdem noch mit Wasser gewaschen ist, versetzt man die Chloroformlösung jetzt mit etwa 100 ccm Ligroin, wobei ein weißes, zähes Harz fällt. Dieses wird nach Abgießen der Mutterlauge zunächst nochmals mit Ligroin, dann mehrmals mit etwa 20 ccm Methylalkohol zuerst in der Kälte und später in gelinder Wärme sorgfältig verrührt. Schließlich wiederholt man diese Operation erst mit Wasser von 40° und dann von 60°. Das Produkt ist eine farblose, bei gewöhnlicher Temperatur harte, leicht zerreibbare Masse.

Zur Reinigung haben wir diese 5 g in 30 ccm Essigäther gelöst, mit 30 ccm Äther verdünnt, die etwas trübe Lösung mit Tierkohle geklärt, dann mit 10-proz. Schwefelsäure wiederholt ausgeschüttelt und schließlich mit Wasser sorgfältig gewaschen. Nachdem die Lösung nun auf etwa  $\frac{1}{3}$  eingengt war, fiel beim Eingießen in überschüssigen Petroläther ein flockiger Niederschlag aus. Er wurde mit Methylalkohol erst in der Kälte, dann unter gelinder Erwärmung durchgearbeitet und diese Behandlung schließlich mit warmem Wasser wiederholt. Das beim Erkalten sofort erstarrende Produkt wurde gut zerrieben und mit Wasser gewaschen.

Zur Analyse war 3 Stunden bei 56° unter 10–15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1522 g Sbst.: 0.3200 g CO<sub>2</sub>, 0.0518 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>51</sub>H<sub>42</sub>O<sub>26</sub> (1070.34). Ber. C 57.18, H 3.96.

Gef. » 57.34, » 3.81.

Auch hier ist der Unterschied von der Tetra-[carbomethoxy-oxybenzoyl]-verbindung gering, denn die Formel C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>O<sub>22</sub> (892.29) verlangt

C 56.48, H 4.07.

Für die optische Untersuchung diente die Lösung in Acetylen-tetrachlorid. 0.0892 g Sbst.; Gesamtgewicht der Lösung 4.2525 g,  $d^{20} = 1.582$ ; Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 3.32° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +100.00^{\circ} (\pm 0.7^{\circ})$ .

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Essigäther und Benzol, schwer in Äther, heißem Alkohol und Methylalkohol,

äußerst schwer in heißem Ligroin. In Wasser ist sie praktisch unlöslich.

Penta-[*p*-oxy-benzoyl]-glucose.

Zur Lösung von 5 g Carbomethoxy-Verbindung in 50 ccm Aceton fügt man 30 ccm 2-n. Natronlauge und hält die Temperatur genau bei 20°. Es bilden sich 2 Schichten, die sich bei kräftigem Schütteln in etwa 15 Minuten mischen, während ein krystallinischer Niederschlag von Natriumsalzen entsteht. Diese werden nach Abgießen der Flüssigkeit in 50 ccm Wasser gelöst, der Mutterlauge wieder zugefügt und die klare Mischung noch 45 Minuten bei 20° gehalten. Jetzt wird mit Schwefelsäure schwach übersättigt und das Aceton unter sehr geringem Druck bei gewöhnlicher Temperatur verjagt. Hierbei fällt die in Wasser sehr schwer lösliche Oxybenzoyl-glucose als harzige Masse aus. Sie wird mit etwa 30 ccm Äther aufgenommen, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser gut gewaschen, schließlich mit Natriumsulfat getrocknet und mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt. Gießt man jetzt die Mischung unter Rühren in 300 ccm Petroläther, so fällt das Produkt in kaum gelben, leichten Flocken aus. Ausbeute 2.25 g oder 62 % d. Th.

Zur Analyse wurde unter 10—15 mm Druck über Phosphorpentoxyd erst bei 99°, dann bei 106° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Ein letzter, ganz geringer Gewichtsverlust trat ein, als die Temperatur auf 135° gesteigert wurde; hierbei begann die Masse etwas zu sintern.

0.1739 g Subst.: 0.3999 g CO<sub>2</sub>, 0.0664 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>41</sub>H<sub>32</sub>O<sub>16</sub> (780.26). Ber. C 63.06, H 4.13.

Gef. » 62.72, » 4.28.

Die Analyse spricht hier deutlich für die Formel der Penta-oxybenzoyl-glucose, denn die Tetraoxybenzoylglucose verlangt merklich weniger Kohlenstoff.

C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>O<sub>14</sub> (660.22). Ber. C 61.80, H 4.27.

Zur Bestimmung der Drehung wurden 0.0855 g der zur Analyse getrockneten Substanz in Alkohol gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 1.6575 g,  $d^{20} = 0.811$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 5.20° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +124.3^\circ (\pm 0.4^\circ)$ .

Ein anderes Präparat gab: 0.0861 g Subst., Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 1.7257 g,  $d^{12} = 0.8157$ , Drehung im 1-dm-Rohr bei 12° und Natriumlicht 5.24° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{12} = +128.8^\circ (\pm 0.4^\circ)$ .

Die Substanz löst sich leicht in Methylalkohol, Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Eisessig, Essigäther, in der Kälte etwas schwerer in Äther, sehr schwer in heißem Chloroform, Benzol und Wasser.

Von verdünntem Alkali wird sie in der Kälte mit gelber Farbe gelöst und durch Kohlensäure wieder als amorpher, flockiger Niederschlag gefällt.

Tetra-[tricarbomethoxy-galloyl]- $\alpha$ -methylglucosid.

1 g feingepulvertes, trocknes  $\alpha$ -Methylglucosid, 8.4 g Tricarbomethoxy-galloylchlorid (4.5 Mol.), 2.9 g Chinolin und 5 ccm Chloroform wurden geschüttelt. Bereits nach wenigen Stunden war Lösung eingetreten; das Gemisch blieb noch 14 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach Verdünnen mit 15 ccm Chloroform wurde es genau wie Penta-[*p*-carbomethoxy-oxybenzoyl]-glucose aufgearbeitet und lieferte 6.7 g eines rein weißen, chinolinfreien Produktes.

Zur Analyse war unter 10—15 mm bei 76° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1608 g Stbst.: 0.2768 g CO<sub>2</sub>, 0.0507 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>59</sub>H<sub>54</sub>O<sub>46</sub> (1498.43). Ber. C 47.25, H 3.63.

Gef. » 46.95. » 3.53.

Die Analyse ist hier allerdings wenig maßgebend, da Tri-[tricarbomethoxygalloyl]-methylglucosid, C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>O<sub>36</sub> (1172.35), fast die gleichen Werte verlangt: C 47.08, H 3.78.

In den äußeren Eigenschaften ist die Substanz der Carbomethoxygalloyl-glucose sehr ähnlich.

Die Drehung wurde in Acetylentetrachlorid bestimmt. 0.1977 g Stbst.; Gesamtgewicht der Lösung 3.2377 g;  $d_{20} = 1.577$ ; Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 4.69° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +48.70 (\pm 0.2^\circ)$ .

Galloyl- $\alpha$ -methylglucosid.

10 g Carbomethoxy-Verbindung wurden genau wie Penta-[tricarbomethoxy-galloyl]-glucose verseift, zum Schluß aber die fast neutrale, wäßrige Lösung nicht zur Trockne gebracht, sondern nur auf etwa 10 ccm konzentriert und mit insgesamt 300 ccm Essigäther in mehreren Portionen ausgeschüttelt. Dieser Auszug wurde mit wenig Wasser, dann mit wenig verdünnter Schwefelsäure und schließlich wieder mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion gewaschen. Die fast farblose Essigätherlösung wurde unter vermindertem Druck verdampft, der zurückbleibende Sirup in 20 ccm Wasser gelöst, dieses auf die Hälfte eingeengt und der hellgelbe Sirup im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 3.7 g oder 69 % der Theorie. Das Produkt war eine sehr helle, amorphe Masse. Es löste sich in Wasser mit sehr geringer Trübung, die aber durch Tierkohle leicht zu entfernen war.

Für die Analyse war bei 106° und 10—15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1864 g Sbst.: 0.3600 g CO<sub>2</sub>, 0.0686 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>22</sub> (802.24). Ber. C 52.35, H 3.77.

Gef. » 52.67, » 4.12.

Die Drehung wurde in Wasser bestimmt. 0.076 g Sbst.; Gesamtgewicht der Lösung 1.8048 g;  $d_{20} = 1.017$ ; Drehung bei 20° und Natriumlicht 1.13° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +26.39^\circ (\pm 0.5^\circ)$ .

In trockenem Zustand erweicht das Tetragalloyl-methylglucosid von etwa 130° an und zersetzt sich von 140° ab unter langsamer Gasentwicklung.

Mit Arsensäure zeigt es bei genügender Konzentration der alkoholischen Lösung die bei der Pentagalloyl-glucose beschriebene Erscheinung.

In Geschmack, sämtlichen Fällungserscheinungen und der Löslichkeit gleicht es sehr der Pentagalloyl-glucose.

#### Tri-[tricarbomethoxy-galloyl]-glycerin.

Zu einer Mischung von 1 g wasserfreiem und unter 10—15 mm destilliertem Glycerin und 4.5 g Chinolin (3¼ Mol.) fügt man die Lösung von 12.7 g Tricarbomethoxy-galloylchlorid (3½ Mol.) in 20 ccm Chloroform. Nach anfänglicher Kühlung wird 14 Stunden auf der Maschine bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt.

Die hellgelbe Lösung wurde zur Entfernung des Chinolins genau so verarbeitet, wie bei Penta-[*p*-carbomethoxy-oxycarbonyl]-glucose angegeben ist. Ausbeute 9.4 g oder 81 % der Theorie. Das Produkt war eine farblose, spröde Masse, die ohne weitere Reinigung zur Analyse bei 56° unter 10—15 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Dabei fing es schon an, schwach zu sintern.

0.1587 g Sbst.: 0.2765 g CO<sub>2</sub>, 0.0543 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>42</sub>H<sub>38</sub>O<sub>33</sub> (1070.29). Ber. C 47.09, H 3.58.

Gef. » 47.52, » 3.83.

Die Substanz unterscheidet sich von dem Glucose-Derivat durch die leichtere Schmelzbarkeit, gleicht ihr aber in den Löslichkeitsverhältnissen.

Durch Verseifung mit Alkali in Acetonlösung haben wir daraus ein Präparat erhalten, das wahrscheinlich Trigalloyl-glycerin ist und der Galloyl-glucose in vieler Beziehung, namentlich in den zahlreichen Fällungsreaktionen, außerordentlich gleicht. Wir hoffen, darüber bald entscheidende Angaben machen zu können.