

**354. Emil Fischer und Karl Freudenberg:
Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe. II.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1912.)

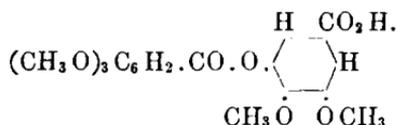
In der ersten Abhandlung¹⁾ haben wir gezeigt, daß das Tannin ein Derivat des Traubenzuckers ist und der synthetisch erhaltenen Pentagalloyl-glucose in vieler Beziehung gleicht. Aus dem Mengenverhältnis, in dem Glucose und Gallussäure bei der Hydrolyse entstehen, haben wir ferner den Schluß gezogen, daß der Hauptbestandteil des Tannins wahrscheinlich eine Verbindung von Glucose mit 5 Mol. Digallussäure sei. Als bestes Mittel, diese Ansicht zu prüfen, erschien uns die Synthese.

Nach der Theorie sind 2 Digallussäuren möglich, von denen bisher nur die *para*-Verbindung in reinem Zustand synthetisch erhalten wurde²⁾, während Nierenstein die krystallisierte *meta*-Verbindung aus dem Carbäthoxy-tannin erhalten haben will³⁾.

Ihre ersterartige Kuppelung mit dem Traubenzucker wäre nach den heutigen Methoden wohl möglich, aber immerhin recht schwierig.

Viel einfacher gestaltet sich die Aufgabe für die vollständig methylierten Digallussäuren, da man hier eine glatte Bildung des Säurechlorids erwarten darf.

Von Herzig⁴⁾ und seinen Mitarbeitern ist das vollständig methylierte Tannin entdeckt und als Methylo-tannin beschrieben worden. Er hat auch gezeigt, daß daraus bei der Hydrolyse Trimethylgallussäure und die unsymmetrische 3,4-Dimethylgallussäure entstehen. Es schien deshalb angezeigt, für die Synthese des Methylo-tannins die unsymmetrische Pentamethyl-digallussäure von der Formel:



zuerst anzuwenden. Der Ester dieser Säure ist bereits von F. Mauthner⁵⁾ synthetisch erhalten worden. Er war aber für unsere Versuche nicht brauchbar, weil er sich nicht in Chlorid verwandeln läßt und voraussichtlich auch nur schwer zu Pentamethyl-digallussäure verseift werden kann. Wir haben deshalb die Säure selber in

¹⁾ B. 45, 915 [1912]. ²⁾ B. 41, 2890 [1908] und A. 384, 242 [1911].

³⁾ B. 43, 628 [1910]. ⁴⁾ B. 38, 989 [1905] und M. 30, 543 [1909].

⁵⁾ J. pr. [2] 85, 310 [1912].

der gewöhnlichen Weise durch Verkuppelung von Trimethyl-galloylchlorid mit 3.4-Dimethyläther-gallussäure in alkalischer Lösung bereitet. Die unsymmetrische Pentamethyl-digallussäure läßt sich leicht in ihr gut krystallisierendes Chlorid verwandeln.

Dieses wurde genau in derselben Weise wie früher das Tricarbo-methoxy-galloylchlorid mit Glucose bei Gegenwart von Chinolin gekuppelt.

Da uns Parallel-Versuche mit Benzoylchlorid und Zimtsäurechlorid gelehrt hatten, daß α - und β -Glucose bei dieser Reaktion verschiedene stereoisomere Produkte liefern, so war es nötig, auch bei den Versuchen mit Pentamethyl-digalloylchlorid die beiden Formen der Glucose anzuwenden. In beiden Fällen haben wir Produkte erhalten, die nach der Entstehungsweise, nach den Resultaten der Elementaranalyse und den sonstigen Eigenschaften Verbindungen von Glucose mit 5 Mol. Pentamethyl-digallussäure sein können, deren amorphe Beschaffenheit aber die sichere Feststellung der Zusammensetzung sehr erschwert.

Ferner haben wir durch die optische Prüfung der verschiedenen Fraktionen, die sich aus Lösungsmitteln erhalten lassen, feststellen können, daß in beiden Fällen die Produkte Gemische, und wie wir zufügen können, wahrscheinlich Gemische von Stereoisomeren sind.

Die α -Glucose liefert zunächst ein Präparat, dessen Drehungsvermögen in Acetylentetrachlorid $[\alpha]_D$ etwa $+28^\circ$ ist. Durch wiederholtes Umlösen aus heißem Alkohol oder aus Aceton und Methylalkohol ging das Drehungsvermögen herab bis auf etwa $[\alpha]_D + 14^\circ$.

Bei der β -Glucose war das Drehungsvermögen des Präparates in Acetylentetrachlorid ursprünglich $[\alpha]_D + 19.5^\circ$ und ließ sich durch wiederholtes Umlösen auf $[\alpha]_D + 8.7^\circ$ erniedrigen.

Von besonderem Interesse ist nun der Vergleich mit dem Methylotannin. Herzig fand für seine Präparate nach wiederholtem Umlösen das Drehungsvermögen in Benzol $[\alpha]_D + 9.6^\circ$ bis 10.7° .

Wir haben ein Tannin aus chinesischen Zackengallen (von der Firma E. Schering) nach der Essigäther-Methode (Methode 2) gereinigt und durch Diazomethan in Methylotannin verwandelt. Dieses Präparat zeigte anfangs in Acetylentetrachlorid $[\alpha]_D^{26} + 14^\circ$ und nach wiederholtem Umlösen $[\alpha]_D^{21} + 10.6^\circ$. In Benzol war die Drehung etwas kleiner, d. h. für das Endprodukt $[\alpha]_D^{21} + 9^\circ$.

Offenbar ist also auch das Methylotannin kein ganz einheitlicher Körper, ebenso wenig, wie man das vom Tannin selbst, auch nach sorgfältiger Reinigung, behaupten kann.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß es sich auch hier um Gemische von Derivaten der α - und β -Glucose handelt. Aber selbstverständlich sind auch noch andere Möglichkeiten vorhanden, die bei unseren synthetischen Methylprodukten zum Teil ausgeschlossen erscheinen.

Das Resultat unserer Untersuchung können wir dahin zusammenfassen:

1. Das aus Pentamethyl-digalloylchlorid und Glucose entstehende Präparat ist ein Gemisch, wahrscheinlich von 2 stereoisomeren Penta-[pentamethyl-*m*-digalloyl]-glucosen, deren Mengenverhältnis schwankt, je nachdem man von der α - oder β -Glucose ausgeht.

2. Das Produkt zeigt so große Ähnlichkeit mit dem ebenfalls als Gemisch zu betrachtenden Methylotannin, daß kein Grund vorliegt, sie als wesentlich verschieden anzusehen. Andererseits aber läßt sich auch kein endgültiger Beweis für die Identität führen.

3. Unsere Vermutung, daß ein wesentlicher Bestandteil des Tannins Penta-digalloyl-glucose sei, ist durch die neuen Beobachtungen noch wahrscheinlicher geworden.

Wir beabsichtigen, auf die gleiche Art die Pentamethyl-*p*-digalloylsäure, deren Ester ebenfalls schon von Mauthner dargestellt wurde, mit Glucose zu kuppeln, um den Einfluß der Strukturisomerie auf die Eigenschaften des Produkts kennen zu lernen.

Für die zuvor erwähnte Synthese waren größere Mengen von Trimethyl- und unsymmetrischer Dimethyl-gallussäure nötig. Erstere ist leicht zu bereiten nach dem Verfahren von Graebe und Martz¹⁾. Dagegen bietet die Darstellung der letzteren nach den bisher bekannten Methoden Schwierigkeiten. Wir haben deshalb ein besseres Verfahren gesucht und auf folgendem Wege gefunden.

Die Gallussäure läßt sich in wäßrig-alkalischer Lösung partiell carbomethoxylieren. Verwendet man nur 1 Mol. Chlorkohlensäuremethylester, so entsteht in erheblicher Menge die unsymmetrische Monocarbomethoxy-gallussäure, die auch ohne besondere Mühe im reinen Zustand isoliert wurde. Wird diese mit Diazomethan behandelt, so bildet sich der Ester einer völlig methylierten Carbomethoxy-gallussäure, aus dem durch Verseifung leicht die reine unsymmetrische 3.4-Dimethyläther-gallussäure erhalten wird.

Läßt man 2 Mol. Chlorkohlensäuremethylester auf Gallussäure einwirken, so resultiert als Hauptprodukt die schon bekannte symmetrische 3.5-Carbomethoxy-gallussäure, und diese Darstellungsweise ist bequemer, als die früher beschriebene partielle Verseifung der Tricarbomethoxy-gallussäure.

¹⁾ A. 340, 219 [1905].

Aus den Beobachtungen geht hervor, daß die Acylierung der Gallussäure zuerst nicht in der *para*-, sondern in der *meta*-Stellung, wenn auch nicht ausschließlich, so doch überwiegend stattfindet.

Wir glauben deshalb, daß auch die Synthese der unsymmetrischen Digallussäure durch Kupplung von Tricarbomethoxy-galloylchlorid und Gallussäure gelingen wird. Bei einem vorläufigen Versuch haben wir zwar das Hauptprodukt noch nicht im reinen Zustand isoliert, dafür aber ein Nebenprodukt, das in Wasser schwer löslich ist und leicht krystallisiert, gewonnen. Nach den Analysen und der Acidität ist es eine Trigallussäure und, wie wir vermuten, die symmetrische 3,5-Bisgalloyl-gallussäure.

In der ersten Mitteilung haben wir die Chebulinsäure besprochen, die nach unserer Beobachtung ebenfalls Traubenzucker enthält, und dazu bemerkt, daß sie der einzige krystallisierte Gerbstoff der Tanninklasse sei.

Wir glaubten damals, daß das Hamameli-Tannin, welches auch schön krystallisiert, nicht hierher gehöre, denn F. Grüttner¹⁾, der den Gerbstoff auf Veranlassung des Pharmakologen R. Böhm in Leipzig genau untersuchte, konnte bei der Hydrolyse keinen Zucker finden. Der Güte des Hrn. Böhm verdanken wir eine reichliche Menge des krystallisierten Stoffes, und die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure hat uns eine erhebliche Quantität eines Zuckers geliefert. Dieser ist allerdings keine Glucose. Insofern hat Grüttner Recht. Er dreht nach links und ist gegen heiße Mineralsäuren viel empfindlicher als der Traubenzucker und die anderen Aldohexosen. Es bedarf einer größeren Untersuchung, um seine Konstitution festzustellen. Wir werden deshalb erst später genauere Angaben darüber machen.

Dasselbe gilt von unseren weiteren Versuchen, hochmolekulare Substanzen aus Zuckern, Glucosiden oder mehrwertigen Alkoholen durch esterartige Kuppelung mit kohlenstoffreichen Säuren zu bereiten. Wir wollen hier nur bemerken, daß die Kombination des Chlorids der Tribenzoyl-gallussäure mit Glucose und Mannit keine besonderen Schwierigkeiten bietet, und daß die Produkte wahrscheinlich schon ein Molekulargewicht von nahezu 3000 besitzen.

Unsere erste Mitteilung über das Tannin hat verschiedene andere Publikationen zur Folge gehabt, die z. T. in Widerspruch mit unseren Resultaten stehen. So haben die HHrn. R. J. Manning und M. Nierenstein²⁾ angegeben, daß das Tannin der Firma Schering bei der Hydrolyse mit Alkali keinen Zucker geliefert habe, und sie folgern daraus, daß man nicht von jeweiligen Zuckerbefunden auf den allge-

¹⁾ Ar. 236, 278 [1898].

²⁾ B. 45, 1546 [1912].

meinen Glucosid-Charakter des Tannins schließen« dürfe. Sie führen als Stütze dieser Ansicht noch die Erfahrungen von Herzig und Renner an, die bei der Hydrolyse des Methylotannins keinen Zucker gefunden haben sollen. Das Irrtümliche ihrer Schlußfolgerung ist bereits von Feist¹⁾ und Herzig²⁾ betont worden, die mit vollem Recht darauf hinweisen, daß man bei der Hydrolyse mit Alkali nicht die Bildung von Traubenzucker erwarten darf. Ebenso verfehlt ist der Hinweis der HHrn. Manning und Nierenstein auf eine frühere Publikation von R. J. Manning, der einen Pentaäthylester des Pentagalloyl-glykosids aus Tannin bereitet haben will. Wir haben diese Arbeit von Manning, die uns wohl bekannt war, nicht erwähnt, weil wir die Beobachtung für falsch halten mußten und somit auch den darauf gegründeten Spekulationen keinen Wert beilegen konnten.

Inzwischen haben sich die HHrn. Manning und Nierenstein selbst davon überzeugt, daß bei der Veresterung des Tannins Gallussäure-äthylester entsteht.

Ferner ist in einer Arbeit von H. C. Biddle und W. P. Kelley³⁾ noch ausführlich der Beweis für die Unrichtigkeit der Beobachtungen von Manning geliefert worden.

Mehr Beachtung verdient eine Publikation von K. Feist über das Tannin⁴⁾. Hr. Feist hat das Verdienst, zuerst eine krystallisierte Verbindung von Gallussäure und Glucose aus türkischen Galläpfeln isoliert zu haben, die er Gluco-gallussäure nannte. Er vermutet, daß sie ein richtiges Glucosid oder dessen Lacton sei⁵⁾. Dieser Körper ist aber verschieden von dem Hauptbestandteil des Tannins, welchen wir für unsere Versuche benutzt haben. Insbesondere muß er, sofern sein Name richtig gewählt ist, bei dem zweiten von uns meist angewandten Reinigungsverfahren, wo das Tannin aus schwach alkalischer Lösung durch Essigäther extrahiert wird, gänzlich entfernt werden. Auch bei der Reinigung des Tannins über das Kaliumsalz ist, wenn die Fällung wiederholt wird, die Entfernung der Gluco-gallussäure sehr wahrscheinlich.

Die von Hrn. Feist angedeutete Möglichkeit, daß unsere Resultate wegen der Anwesenheit von Gluco-gallussäure in unseren Präparaten an Beweiskraft verlören, können wir deshalb nicht anerkennen.

Hr. Feist hat ferner die Ansicht geäußert, daß Tannin aus türkischen Galläpfeln eine Kombination von Gluco-gallussäure mit zwei esterartig gebundenen Molekülen Gallussäure sei. Für die von uns

¹⁾ B. 45, 1494 [1912].

²⁾ B. 45, 1986 [1912].

³⁾ Am. 34, 918 [1912].

⁴⁾ B. 45, 1493 [1912].

⁵⁾ C. 1908, II, 1352; Ch. Z. 32, 918 [1908].

untersuchten Tannine des Handels ist diese Meinung wohl schon durch die Tatsachen überholt; denn wir fanden hier die Menge der Gallussäure viel größer. Außerdem scheinen uns die synthetischen Erfahrungen dafür zu sprechen, daß in dem Tannin keine wahre Glucosidgruppe, sondern nur ersterartige Bindungen zwischen der Glucose und der Gallussäure bzw. Digallussäure vorhanden sind.

Wir wollen übrigens gestehen, daß wir sehr gern die Gluco-gallussäure mit unserer synthetischen Pentagalloyl-glucose verglichen hätten. Aber die vor 4 Jahren von Hrn. Feist gemachte Publikation ist so knapp gehalten, daß es mühsam ist, das von ihm beschriebene Präparat darzustellen. Wir möchten deshalb an Hrn. Feist die Bitte richten, durch ausführlichere Beschreibung seiner Versuche den Fachgenossen die Benutzung seiner Resultate zu erleichtern.

Endlich hat noch Hr. Herzig in jüngster Zeit weitere Angaben über Methylotannin¹⁾ gemacht. Wir begrüßen sie mit Freude, nicht allein, weil die Resultate mit unseren Beobachtungen in Einklang stehen, sondern auch weil wir davon eine Förderung unserer eigenen Untersuchung erfahren haben.

Die in unserer ersten Mitteilung beschriebenen Versuche waren mit verschiedenen Sorten von käuflichem Tannin ausgeführt. Über die Herkunft der für ihre Darstellung benutzten Gallen konnten wir keine Auskunft geben, da in den Fabriken meist Gemische verschiedener Gallen verarbeitet werden.

Dem freundlichen Entgegenkommen der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin verdanken wir jetzt verschiedene Sorten von Tannin, die in ihrem Laboratorium eigens aus ganz einheitlichem Material dargestellt wurden.

Wir haben zunächst ein Tannin aus China-Galläpfeln (Zacken) nach der Essigäther-Methode gereinigt. Das mit 70% Ausbeute erhaltene Präparat zeigte in einprozentiger wäßriger Lösung $[\alpha]_D^{26} + 73^\circ (\pm 2^\circ)$ und die gleiche Acidität, wie die früher beschriebenen gereinigten Tannine. Auch das daraus gewonnene Methylotannin entsprach im wesentlichen den Angaben von Herzig, der Handelsware benutzte.

Neue Darstellung der 3,5-Dicarbomethoxy-gallussäure.

10 g wasserhaltige Gallussäure werden im Wasserstoffstrom in 75 ccm Aceton und 88 ccm *n*-Natronlauge gelöst. Dazu bringt man bei 0° die Lösung von 3.4 g Chlorkohlensäure-methylester in 25 ccm Aceton, dann 35.6 ccm Natronlauge und sofort das gleiche Chlorid-Aceton-Gemisch und wiederholt diese Zugabe von Lauge und Chlorid

¹⁾ M. 33, 843 [1912], Sonderabdruck.

noch einmal. Das Chlorid wird momentan verbraucht, und die homogene Lösung reagiert neutral. Sie wird mit 5.3 ccm 5-n. Schwefelsäure versetzt und unter stark vermindertem Druck bei 20–30° auf etwa 100 ccm eingeengt.

Das ausgeschiedene Öl krystallisiert nach einigen Stunden vollständig. Ausbeute 10.3 g. Zur Entfernung der Tricarbomethoxygallussäure wird die fein gepulverte Masse mit 20 ccm Benzol aufgekocht, etwas abgekühlt, mit dem gleichen Volumen kaltem Benzol verdünnt und abgesaugt. Der Rückstand (7 g) wird in 14 ccm Methylalkohol gelöst, die Flüssigkeit durch Zentrifugieren geklärt und mit 40 ccm Wasser versetzt. Bei langsamem Abkühlen auf 0° erhält man nach einiger Zeit gestreckte Spieße und Prismen vom Zersetzungspunkt 185° (korr.). Die Ausbeute an diesem schon recht reinen Produkt betrug 5.55 g oder 36% der Theorie.

Zur Analyse wurde in der 1½-fachen Gewichtsmenge Aceton kalt gelöst, mit 10 Tln. Wasser versetzt und die ausgeschiedenen Krystalle nochmals auf die gleiche Weise unkrystallisiert; dadurch erhielten wir die Säure in schönen Prismen bis zu mehreren Millimetern Länge.

0.1585 g Subst. (bei 100° und 15 mm Druck 1 Stunde getrocknet):
0.2691 g CO₂, 0.0510 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₉ (286.08). Ber. C 46.14, H 3.52.

Gef. » 46.30, » 3.60.

Dieses Präparat ist noch etwas reiner als die früher beschriebenen¹⁾, denn es gibt in kalt bereiteter, alkoholisch-wässriger Lösung mit Eisenchlorid keine Grünfärbung mehr, sondern nur eine schwache Braunfärbung. Auch der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt war etwa 7° höher; wir fanden ihn bei raschem Erhitzen bei 186–187° (korr.) unter Gasentwicklung. Ein Gemisch des alten, bei 180° schmelzenden und des neuen Präparats schmolz bei 182°. Endlich haben wir noch das neue Präparat nach der Vorschrift von E. Fischer und O. Pfeffer²⁾ in 4-Monomethyläther-gallussäure übergeführt. 1.4 g Säure gaben 1.48 g des Methyläthers der 3.4.5-Trioxybenzol-4-methyläther-3.5-dicarbomethoxy-1-carbonsäure, der nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 70°, also 3° höher als das Präparat von Fischer und Pfeffer schmolz. Die daraus gewonnene 4-Monomethyläther-gallussäure gab mit Eisenchlorid eine rein braune Färbung. Sie schmolz in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen bei 240° (korr. 245°) ohne Gasentwicklung³⁾ zur braunen Flüssigkeit, erstarrte

¹⁾ B. 41, 2885 [1908]; A. 384, 240 [1911]. ²⁾ A. 389, 211 [1912].

³⁾ In der Abhandlung von Fischer und Pfeffer ist durch ein Versehen Gasentwicklung angegeben.

beim Erkalten krystallinisch und schmolz dann wieder bei derselben Temperatur. Trotzdem kann man den Schmelzpunkt nicht als ganz scharf ansehen, denn schon von 225° an macht sich eine schwache Sinterung bemerkbar.

3-Monocarbomethoxy-gallussäure.

200 g krystallwasserhaltige Gallussäure werden in einer Woulffschen Flasche, durch die ein Wasserstoffstrom geht, mit 400 ccm Aceton übergossen und durch Zusatz von 532 ccm 4-n. Natronlauge (2 Mol.) völlig in Lösung gebracht, wobei sich die Flüssigkeit in 2 Schichten trennt. Nachdem jetzt auf -5° abgekühlt ist, läßt man unter Schütteln eine Lösung von 82 ccm Chlorkohlensäuremethylester (100 g) in 150 ccm Aceton rasch zufließen. Dabei entsteht eine homogene Flüssigkeit, die Temperatur steigt auf etwa 20° , und die Reaktion wird schwach sauer. Man fügt 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 zu und verdampft unter vermindertem Druck aus einem Bade, dessen Temperatur $30-40^{\circ}$ beträgt, auf 700 ccm, um den größeren Teil des Acetons zu entfernen. Jetzt versetzt man mit 80 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.19), um alle Natriumsalze zu zerlegen, und überläßt die Flüssigkeit 18 Stunden bei 0° der Krystallisation. Die scharf abgesaugte, fast farblose Masse enthält noch unveränderte Gallussäure und höher carbomethoxylierte Produkte.

Um erstere zu entfernen, schüttelt man das noch feuchte Rohprodukt mit $1\frac{1}{2}$ l Wasser 2 Stunden bei etwa 25° auf der Maschine, saugt ab und wiederholt diesen Prozeß nochmals. Die scharf abgesaugten feinen Nadeln färben jetzt eine verdünnte alkoholische Eisenchloridlösung olivgrün. Ausbeute an lufttrockner Substanz etwa 120 g. Um die höher carbomethoxylierten Körper zu entfernen, haben wir in 600 ccm Aceton unter Zusatz einiger Kubikzentimeter Wasser heiß gelöst und in 1 l Chloroform eingegossen, wobei sofort Krystallisation stattfand.

Nach 4-stündigem Stehen bei 0° wurden die feinen Nadeln abgesaugt und mit Chloroform gewaschen (76 g). Die unter vermindertem Druck auf das halbe Volum eingeeengte Mutterlauge gab bei 2-tägigem Stehen im Eisschrank eine zweite Krystallisation von 11 g. Die Gesamtausbeute von 87 g entspricht 36% der Theorie.

Dieses Produkt schmilzt gegen 204° (korr. 207°) unter starker Gasentwicklung und ist für die weitere Verarbeitung rein genug.

Zur Analyse haben wir nochmals in folgender Weise umkrystallisiert: 10 g wurden mit 20 ccm Methylalkohol übergossen, durch Zusatz von 30 ccm kochendem Wasser in Lösung gebracht und sofort mit 70 ccm kaltem Wasser vermischt. Die ausgeschiedenen feinen Nadelchen, welche unter dem Mikroskop als dünne Prismen erscheinen, wurden erst im Vakuumexsiccator und dann 1 Stunde bei 100° und 15 mm Druck getrocknet.

0.1498 g Subst.: 0.2603 g CO₂, 0.0506 g H₂O.

C₉H₈O₇ (228.06). Ber. C 47.36, H 3.54.

Gef. » 47.39, » 3.78.

Die analysierte Substanz schmolz gegen 206° (korr. 209°) unter starker Gasentwicklung, also erheblich niedriger als die Gallussäure. Sie ist in Wasser weniger löslich als diese. Nach einer approximativen Bestimmung verlangt sie ungefähr 7—8 Teile kochendes Wasser und ungefähr 200 Teile Wasser von 20°, während bei Gallussäure ungefähr 80 Teile von 20° nötig sind. Ein weiterer Unterschied zeigt sich in der Färbung durch Eisenchlorid in verdünnter alkoholischer Lösung. Die Carbomethoxyverbindung gibt dabei ähnlich der Protocatechusäure eine schön grüne, nur etwas ins Blaue spielende Farbe, während Gallussäure eine stark blaue Färbung zeigt. Gegen wäßriges Cyankalium verhält sich die Säure ähnlich wie Gallussäure.

3.4.5-Trioxymethyläther-3.4-dimethyläther-1-carbonsäure (*m, p*-Dimethyläther der Gallussäure).

Man löst 10 g 3-Monocarbomethoxy-gallussäure in 30 ccm heißem Methylalkohol, verdünnt mit etwa dem gleichen Volumen Äther, kühlt auf 0° ab und leitet Diazomethan ein, das aus etwa 33 ccm Nitrosomethylurethanlösung von Kahlbaum bereitet wird. Die Flüssigkeit muß zum Schluß noch deutlich gelb gefärbt sein. Nach einstündigem Stehen bei 0° wird sie zum Sirup eingedampft. Dieser besteht wohl zum allergrößten Teil aus dem Methyläther der Carbomethoxydimethyl-gallussäure. Da er nicht krystallisierte, so haben wir ihn direkt in 15 ccm Alkohol gelöst und langsam mit 100 ccm heißer 2-*n*. Natronlauge versetzt. Dabei entsteht eine klare, schwach rotbraune Lösung, die 1/2 Stunde auf 100° erhitzt wird. Übersättigt man jetzt mit starker Salzsäure, so beginnt sofort die Krystallisation von fast farblosen Nadeln, die nach mehrstündigem Stehen in der Kälte abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet werden. Ausbeute etwa 8 g. Sie wurden zunächst im Soxhlet-Apparat mit etwa 150 ccm Chloroform, worin sie recht schwer löslich ist, extrahiert. Im unteren Kolben scheidet sie sich direkt in Nadelchen ab, die schon fast den richtigen Schmelzpunkt haben. Da es uns für die späteren Operationen auf ein möglichst reines Material ankam, so haben wir noch weiter erst aus 10 Volumteilen heißem Essigäther und dann nochmals aus 20 Tln. kochendem Wasser unter Zusatz von wenig Tierkohle umkrystallisiert.

0.1500 g Subst. (bei 100° getr.): 0.3000 g CO₂, 0.0667 g H₂O.

C₉H₁₀O₅ (198.08). Ber. C 54.50, H 5.09.

Gef. » 54.55, » 4.98.

Das Präparat schmolz bei 192—193° (korr. 194—195°), nachdem aber schon von 180° (korr. 182°) an eine schwache Sinterung zu beobachten war. Herzig und Pollak fanden den Schmelzpunkt 189—192°. In der Hoffnung, einen ganz konstanten Schmelzpunkt zu erhalten, haben wir die Säure durch Kochen der wäßrigen Lösung mit Cadmiumcarbonat in das Cadmiumsalz verwandelt und dieses zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei es glänzende, viereckige Blättchen bildet. Die aus dem Salz zurückgewonnene Säure fing dann gegen 185° (korr. 187°) an zu sintern und schmolz bei 192½—193½° (korr. 195—196°) zu einer klaren Flüssigkeit.

Eine ähnliche Unsicherheit im Schmelzpunkt zeigt sich übrigens auch bei anderen Methylderivaten der Gallussäure, z. B. der Syringasäure, die nach unserer Beobachtung von 195° (korr. 198°) an sintert und bei 204—205° (korr. 207—208°) schmilzt. Eine Mischprobe unserer Säure mit Syringasäure zeigte übrigens eine starke Schmelzpunktsdepression.

Pentamethyl-*m*-digallussäure.

Die für die Synthese nötige Trimethyl-gallussäure haben wir, nach der Vorschrift von Graebe und Märtz¹⁾ dargestellt und eine Ausbeute von 86 % der Theorie erhalten. Die etwas später angegebene Modifikation der Methode von W. H. Perkin und C. Weizmann²⁾ scheint uns keinen Vorzug zu haben. Das Chlorid der Säure wurde nach Perkin und Weizmann dargestellt, nach der Destillation hydraulisch abgepreßt und zur völligen Reinigung aus der gleichen Gewichtsmenge warmem Tetrachlorkohlenstoff unter Anwendung einer Kältemischung umkrystallisiert und abermals gepreßt. Das ganz farblose, schön krystallisierte Präparat schmolz bei 80°, also ein wenig höher wie die Entdecker angeben (78°).

Für die Kupplung wurden 10 g (1 Mol.) 3,4-Dimethyläthergallussäure, deren Reinheit durch die Analyse kontrolliert war, in 53.4 ccm 2-n. Natronlauge (2.1 Mol.) und 30 ccm Aceton gelöst, dann auf -10° abgekühlt und eine Lösung von 13 g Trimethyl-galloylchlorid (1.1 Mol.) in 50 ccm Aceton zugefügt. Die Reaktion geht sofort von statten. Nach 5 Minuten verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, wobei schon eine geringe Menge eines krystallisierten Körpers ausfällt. Verjagt man nun das Aceton unter geringem Druck bei gewöhnlicher Temperatur, so vermehren sich die Krystalle. Sie werden schließlich abfiltriert. Ihre Menge schwankte bei verschiedenen Versuchen zwischen 0.9 und 1.6 g. Schmp. 159—160°.

¹⁾ A. 340, 219 [1905].

²⁾ Soc. 89, 1655 [1906].

Sie wurden nicht näher untersucht, vielleicht sind sie das Anhydrid der Trimethylgallussäure. Das ganz schwach alkalische oder neutrale Filtrat wird mit 500 ccm Wasser verdünnt und langsam unter Umrühren in 1100 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur eingegossen. Hierbei fällt das in Wasser unlösliche Kupplungsprodukt als voluminöser Niederschlag aus, der aus äußerst feinen Nadelchen besteht. Ausbeute 18 g oder 91 % der Theorie, berechnet auf die Dimethylgallussäure. Zur Reinigung wird aus Essigäther am besten im Soxhlet-Apparat umgelöst. Bei rascher Krystallisation entstehen mikroskopische, glitzernde Würfel oder Täfelchen. Beim langsamen Erkalten einer nicht zu konzentrierten Lösung erhält man glasglänzende Platten, die mehrere Millimeter dick und meistens verwachsen sind.

0.1529-g Sbst. (bei 100° und 15 mm getr.): 0.3260 g CO₂, 0.0725 g H₂O.
 — 0.1500 g Sbst. (bei 100° und 15 mm getr.): 0.3209 g CO₂, 0.0701 g H₂O.

C₁₉H₂₀O₉ (392.16). Ber. C 58.14, H 5.14.
 Gef. » 58.15, 58.35, » 5.31, 5.23.

Die Säure schmilzt bei 192—193° (korr. 194—195°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie ist in Wasser fast unlöslich und auch in Ligroin äußerst schwer löslich. Leicht wird sie von kaltem Pyridin, von heißem Eisessig und kochendem Chloroform, schwerer von heißem Essigäther, Alkohol und Benzol aufgenommen. Von Alkalien, Alkalibicarbonat und Ammoniak wird sie in der Kälte rasch gelöst.

Pentamethyl-*m*-digalloylchlorid,
 (CH₃O)₃C₆H₂.CO.O.C₆H₂(CH₃O)₂.CO.Cl.

Vermischt man 25 g reine Pentamethyl-digallussäure mit 16 g frischem Phosphorpentachlorid in einem Fraktionier-Kölbchen und fügt einige Kubikzentimeter trockenes Chloroform zu, so tritt bald Reaktion ein. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade geht die Säure völlig in Lösung, während etwas Phosphorpentachlorid unverbraucht bleibt. Man verdampft das Phosphoroxychlorid unter geringem Druck schließlich aus einem Bade von 80° und löst das zurückbleibende Öl in 20 ccm heißem, trockenem Kohlenstofftetrachlorid. Die durch Glaswolle vom unverbrauchten Phosphorpentachlorid abfiltrierte Lösung scheidet beim Abkühlen in einer Kältemischung einen dicken Brei mikroskopischer Täfelchen aus. Sie werden rasch abgesaugt, mit einem Gemisch gleicher Volumen Kohlenstofftetrachlorid und Ligroin gewaschen und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet. Ausbeute 17 g; die Verarbeitung der Mutterlauge gab noch 2 g.

Zur Analyse wurde nochmals aus Kohlenstofftetrachlorid umkrystallisiert.

0.1627 g Sbst. (bei 78° und 15 mm getr.): 0.3297 g CO₂, 0.0660 g H₂O.
— 0.3901 g Sbst. (bei 78° und 15 mm getr.): 0.1415 g AgCl.

C₁₉H₁₉O₈Cl (410.61). Ber. C 55.53, H 4.66, Cl 8.64.

Gef. » 55.27, » 4.54, » 8.94.

Das Chlorid sintert etwas über 100° und schmilzt bei 109—110° (korr. 110—111°) zur klaren Flüssigkeit.

Löst man 1 g des Chlorids in 15 ccm warmem, trockenem Methylalkohol, so scheidet sich beim Erkalten sofort der Methylester der Pentamethyl-digallussäure in farblosen, mikroskopischen Prismen, die meist sternförmig verwachsen sind, ab.

Zur Analyse wurde nochmals aus warmem Methylalkohol umkrystallisiert, wobei meist rosettenförmig verwachsene Spieße entstanden.

0.1201 g Sbst.: 0.2607 g CO₂, 0.0570 g H₂O

C₂₀H₂₂O₉ (406.18). Ber. C 59.09, H 5.46.

Gef. » 59.20, » 5.31.

Schmp. 128—129° (korr. 129—130°), während F. Mauthner¹⁾ 127—128° fand. Da auch sonst die Eigenschaften unseres Präparats mit den Angaben von Mauthner übereinstimmen, so zweifeln wir nicht an der Identität.

Verbindung der α -Glucose mit Pentamethyl-*m*-digallussäure.
(Penta-[pentamethyl-*m*-digalloyl]-glucose?)

5 g analysenreines Pentamethyl-digalloylchlorid (6 Mol.) und 0.37 g fein zerriebene, gebeutelte und scharf getrocknete α -Glucose (1 Mol.) wurden übergossen mit 8 ccm Chloroform, das erst mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann noch über Phosphorpentoxyd destilliert war. Das Chlorid ging sofort in Lösung. Wir fügten dann 1.6 g Chinolin (6 Mol.) zu, das durch Bariumoxyd bei 100° getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert war. Der Zucker reagierte wegen seiner geringen Löslichkeit nur langsam, deshalb wurde sofort auf der Maschine bei 22—25° geschüttelt. Nach 7 Stunden war der Zucker erst teilweise, nach 19 Stunden aber völlig gelöst, und die anfangs farblose Flüssigkeit hatte eine schwache Gelbfärbung angenommen. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde sie noch 48 Stunden bei derselben Temperatur aufbewahrt. Dann haben wir mit trockenem Methylalkohol bis zur bleibenden Trübung verdünnt, das Gemisch in 700 ccm käuflichen Methylalkohol unter Umrühren eingegossen, den farblosen flockigen Niederschlag abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum-

¹⁾ J. pr. [2] 85, 310 [1912].

exsiccator betrug die Ausbeute 3.6 g oder 83% der Theorie, berechnet auf den angewandten Zucker.

Zur Analyse wurde 1 g des Präparats 2-mal aus je 200 ccm heißem Methylalkohol durch Abkühlen auf Zimmertemperatur umgelöst, wobei die Menge auf 0.5 g zurückging, und schließlich bei 100° und 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet (Analyse I).

Zur Analyse II diente das weiter gereinigte Präparat von $[\alpha]_D^{21} = 14.3^\circ$ (in Acetylentetrachlorid).

I. 0.1754 g Sbst.: 0.3779 g CO₂, 0.0763 g H₂O. — II. 0.1691 g Sbst.: 0.3658 g CO₂, 0.0754 g H₂O.

Penta-[pentamethyl-digalloyl]-glucose, C₁₀₁H₁₀₂O₄₆ (2050.82). Ber. C 59.10, H 5.01.

Tetra-[pentamethyl-digalloyl]-glucose, C₈₂H₈₄O₃₈ (1676.68). » » 58.69, » 5.05.

Gef. I. » 58.76, » 4.87.

» II. » 59.00, » 4.99.

Die für Kohlenstoff gefundenen Zahlen liegen in der Mitte zwischen den Werten, die für Pentaacyl- und Tetraacyl-glucose berechnet sind. Der Unterschied zwischen ihnen ist übrigens so gering, daß die Analyse unmöglich eine Entscheidung geben kann. Wenn wir trotzdem die Pentaacylformel für die wahrscheinlichere halten, so geschieht es mit Rücksicht auf die Erfahrungen, die bei der Benzoylierung und der Cinnamoylierung unter den gleichen Bedingungen gemacht wurden, denn hier entstehen krystallinische Substanzen, die nach der Analyse zweifellos 5 Acyle enthalten.

Das Präparat war leicht löslich in Chloroform, Aceton, Acetylentetrachlorid, Benzol und Pyridin, dagegen sehr schwer in kaltem Alkohol, Methylalkohol und Äther, so gut wie unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt war unkonstant, entsprechend der amorphen Natur. Das Sintern begann bei 125° und gegen 135° bildeten sich klare Tröpfchen, die erst bei weiterem Erhitzen zusammenflossen.

Maßgebender für die Beurteilung des Präparats ist die optische Untersuchung. Sie zeigt unzweifelhaft, daß es sich um ein Gemisch wahrscheinlich von Stereoisomeren handelt. Für das analysierte Präparat I war in 3-prozentiger Benzollösung $[\alpha]_D^{25} = +15.1^\circ$, und das aus den Mutterlaugen isolierte Produkt zeigte in Benzol $[\alpha]_D^{23} = +28.1^\circ$, während das ursprüngliche Präparat, aus dem die Analysesubstanz durch Umlösen bereitet wurde, in Benzol $[\alpha]_D^{24} = +21.7^\circ$ hatte. Zum Vergleich führen wir an, daß Herzig für Methylotannin in 2-prozentiger Benzollösung $[\alpha]_D = 9.6^\circ$ bis 10.7° fand.

Wir haben noch einen zweiten Versuch angestellt, durch systematische Umlösung das Rohprodukt in seine Bestandteile zu zerlegen, und die einzelnen Fraktionen optisch untersucht in einer Lösung von Acetylentetrachlorid, das wegen seiner geringen Flüchtigkeit für Mikropolarisation bequemer ist als Benzol. 3 g Rohprodukt wurden in

8 ccm kaltem Aceton gelöst, von einem geringen krystallinischen Rückstand abfiltriert, mit Methylalkohol bis zur bleibenden Trübung verdünnt und dann unter Umrühren in 200 ccm Methylalkohol eingegossen. Der hierbei entstehende Niederschlag wurde nach einigem Stehen in Kältemischung abgesaugt und noch 2-mal derselben Behandlung unterworfen. Ausbeute 2.5 g, $[\alpha]_D^{24} = +28.8^\circ$ (6-proz. Lösung in Acetylentetrachlorid).

Nachdem die Umlösung noch 3-mal in derselben Weise wiederholt war, wobei aber der Methylalkohol auf Zimmertemperatur gehalten wurde, betrug die Ausbeute 1.96 g und $[\alpha]_D^{23} = +23.8^\circ$ (6-proz. Acetylentetrachloridlösung). Jetzt wurde noch 3-mal aus je 100 ccm und schließlich noch 3-mal aus je 200 ccm heißem Äthylalkohol umgelöst, wobei die Menge auf 1.2 g zurückging; dann war $[\alpha]_D^{22} = +18.1^\circ$ (5.8-proz. Lösung in Acetylentetrachlorid).

Nach 3-maliger Wiederholung des Prozesses mit je 200 ccm Alkohol wurde erhalten: 1 g Substanz von $[\alpha]_D^{21} = +14.3^\circ$ (5.9-proz. Lösung in Acetylentetrachlorid).

Wie groß der Einfluß der Lösungsmittel ist, zeigen die folgenden Bestimmungen, für die das gleiche Präparat diente:

$$[\alpha]_D^{20} = +19.3^\circ \text{ (10.5-proz. Lösung in Pyridin),}$$

$$[\alpha]_D^{21} = +8.6^\circ \text{ (8.5-proz. Lösung in Benzol).}$$

Verbindung der β -Glucose mit Pentamethyl-*m*-digallussäure.

Die β -Glucose wurde nach der Vorschrift von Behrend¹⁾ hergestellt und nach dem Verreiben und Beuteln im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, bis der Geruch nach Pyridin verschwunden war. Bei der Kupplung mit dem Pentamethyldigalloylchlorid, die gerade so wie bei der α -Glucose geschah, war der Zucker schon nach 7 Stunden gelöst. Die Flüssigkeit blieb noch 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wurde dann bis zur beginnenden Trübung mit Methylalkohol verdünnt und in 400 ccm Methylalkohol eingegossen. Den flockigen amorphen Niederschlag haben wir abgesaugt und in 10 ccm kaltem Aceton gelöst. Hierbei blieb ein krystallisierter Rückstand (0.5 g), der nicht näher untersucht wurde, von dem wir aber vermuten, daß er das Anhydrid der Pentamethyldigallussäure, entstanden durch Spuren von Wasser, ist.

¹⁾ A. 353, 107 [1907].

Die Acetonlösung wurde dann in 300 ccm Methylalkohol eingegossen. Ausbeute 2.75 g oder 65 % der Theorie, berechnet auf den Zucker. $[\alpha]_D^{25} = +19.5^\circ$ (6-proz. Lösung in Acetylentetrachlorid).

Das Produkt wurde 2-mal aus je 400 ccm heißem Methylalkohol durch Abkühlen auf Zimmertemperatur umgelöst, dann in 3 ccm Aceton heiß gelöst, mit einigen Kubikzentimetern heißem Methylalkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt, in 250 ccm heißen Methylalkohol eingegossen und nach Erkalten auf gewöhnliche Temperatur abgesaugt. Dieser Prozeß wurde noch einmal wiederholt. Es resultierten 1.25 g einer Substanz von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie bei dem Derivat der α -Glucose. Zur Analyse wurde 2 Stunden bei 107° und 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1492 g Subst.: 0.3247 g CO_2 , 0.0676 g H_2O .

$\text{C}_{101}\text{H}_{102}\text{O}_{46}$ (2050.82). Ber. C 59.10, H 5.01.

Gef. » 59.35, » 5.07.

Beim Erhitzen verhält sich die Substanz wie die α -Verbindung.

$[\alpha]_D^{21} = +10.4^\circ$ (5.9-proz. Lösung in Acetylentetrachlorid).

Durch erneutes 2-maliges Umlösen nach der gleichen Methode ging das Gewicht auf 0.85 g und $[\alpha]_D^{21}$ auf $+8.7^\circ$ (5.9-proz. Lösung in Acetylentetrachlorid) zurück. In Pyridin zeigte dieses Präparat $[\alpha]_D^{20} = +10.3^\circ$ (8-proz. Lösung). Voraussichtlich wird der letzte Wert durch häufig wiederholtes Umlösen sich noch mehr erniedrigen.

Methylo-tannin.

Zum Vergleich mit unseren synthetischen Produkten haben wir es nach dem Verfahren von Herzig aus dem in der Einleitung erwähnten Tannin der Firma Schering (aus chinesischen Zackengallen) nach der Reinigung durch die Essigäther-Methode (Methode 2) dargestellt. 3 g Tannin, das bei 15 mm Druck und 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet war, wurde in 20 ccm trockenem Methylalkohol und etwas Äther gelöst und die Flüssigkeit mit Diazomethan aus etwa 13 ccm Nitroso-methylurethan bei 0° gesättigt, so daß sie noch 3 Stunden nachher gelb gefärbt war. Sie wurde jetzt eingeengt, um den Äther zu verjagen, und in 500 ccm Wasser gegossen. Nach einigen Stunden war der harzige Niederschlag erstarrt. Ausbeute 3.57 g. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator zeigte das Rohprodukt $[\alpha]_D^{24} = +14.1^\circ$ (6.5-proz. Lösung in Acetylentetrachlorid). Der Rest des Präparats (3.35 g) wurde in 8 ccm Aceton kalt gelöst, mit Methylalkohol bis zur bleibenden Trübung verdünnt, dann in

100 ccm Methylalkohol eingegossen, durch Kältemischung gekühlt und der Niederschlag nach einiger Zeit abgesaugt. Dieser Vorgang wurde noch 3-mal in derselben Weise wiederholt und dann noch 2-mal ausgeführt, mit dem Unterschied, daß nicht durch Kältemischung, sondern nur auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt war. Ausbeute 0.8 g. $[\alpha]_D^{21} = + 11.9^\circ$ (6-proz. Lösung in Acetylentetrachlorid). Dieses Präparat wurde 2-mal aus je 50 ccm heißem Äthylalkohol durch Kühlung auf gewöhnliche Temperatur umgelöst. Erhalten 0.58 g. $[\alpha]_D^{23} = + 10.6^\circ$ (6-proz. Lösung in Acetylentetrachlorid). Der letzte Wert blieb bei noch 2-maligem Umlösen aus Alkohol konstant.

Dieses Endpräparat diente für die Analyse und die folgenden optischen Bestimmungen.

0.1613 g Subst. (bei 100° und 15 mm über Phosphorpentoxyd 4 Stunden getr.): 0.3467 g CO_2 , 0.0703 g H_2O . Gef. C 58.62, H 4.88.

Die gefundenen Werte sind fast identisch mit denjenigen, die bei den synthetischen Präparaten erhalten wurden und stimmen auch im wesentlichen überein mit den Analysen von Herzig (C 58.59—59.13, H 5.06—5.34).

Drehung in Pyridin (10-proz. Lösung) $[\alpha]_D^{22} = + 14.2^\circ$,

» » Benzol (8- » ») $[\alpha]_D^{21} = + 9.0^\circ$.

Das Präparat erweichte im Capillarrohr von 120° an und war bei 130° zu einer klaren, zähen Flüssigkeit geschmolzen.

Benzoylierung der Glucose.

Der Traubenzucker ist bisher nur nach dem Schotten-Baumannschen Verfahren in wäßrig-alkalischer Lösung benzoyliert worden¹⁾. Dabei entsteht ein Produkt, aus dem durch sehr häufiges Umkrystallisieren eine Pentabenzoyl-glucose von annähernd konstantem Schmelzpunkt isoliert wurde. Für ein Präparat, das nach dieser Methode dargestellt war und dessen Schmp. $186\text{—}188^\circ$ (korr.) nach vorheriger Sinterung beobachtet wurde, fanden E. Fischer und B. Helferich²⁾ in Chloroformlösung $[\alpha]_D^{20} = + 25.4^\circ$. Die Ausbeute war wenig befriedigend (etwa 15 % der Theorie für das hochschmelzende Produkt).

Bei Benutzung der Chinolin-Methode erhält man verschiedene Produkte aus α - und β -Glucose. Letztere gibt ein Präparat, das nahezu dieselbe Drehung zeigte, wie die zuvor erwähnte Pentabenzoyl-

¹⁾ Skraup, M. 10, 395 [1889] und Panormoff, C. 1891, II, 853.

²⁾ A. 383, 88 [1911] und Dissertation von B. Helferich, Berlin 1911.

glucose, während die aus α -Glucose erhaltene Verbindung viel stärker drehte, $[\alpha]_D = +107.6^\circ$. Trotzdem ist es auch hier sehr schwierig, Präparate von konstantem Schmelzpunkt zu bekommen.

α -Pentabenzoyl-glucose.

5 g feingepulverte, trockne α -Glucose wurden mit einer auf Zimmertemperatur abgekühlten Mischung von 75 ccm trockenem Chloroform, 20 g trockenem Chinolin (5.6 Mol.) und 21.5 g Benzoylchlorid (5.5 Mol.) auf der Maschine geschüttelt. Nach 20 Stunden war völlige Lösung eingetreten. Die Flüssigkeit blieb noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann zur Entfernung des Chinolins wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure und schließlich mit Wasser ausgeschüttelt. Der beim Verdampfen der Chloroform-Lösung bleibende Sirup wurde mit 400 ccm Petroläther versetzt und das ausgeschiedene dicke Öl in 200 ccm heißem Alkohol gelöst. Beim längeren Stehen im Eisschrank fielen kleine Nadelchen aus. Ausbeute 11 g oder 57 % der Theorie. Das Präparat, das noch eine Spur Chinolin enthielt, zeigte in Chloroform $[\alpha]_D^{20} + 106.1^\circ$. Zur Reinigung wurde mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei die Menge auf 7 g zurückging.

0.1589 g Sbst.: 0.4096 g CO₂, 0.0662 g H₂O.

C₄₁H₃₂O₁₁ (700.26). Ber. C 70.26, H 4.61.

Gef. » 70.30, » 4.66.

0.3855 g Sbst. Gesamtgewicht der Chloroformlösung 4.1440 g. $d_4^{25} = 1.458$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 25° und Natriumlicht 14.59° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{25} + 107.6^\circ$.

Das Präparat zeigte aber noch einen recht unscharfen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr begann es gegen 145° zu sintern, war bei 157° zu einem dicken Sirup geschmolzen, der aber erst ungefähr 20° höher zu einer Flüssigkeit mit deutlichem Meniskus zusammenfloß. Danach könnte es zweifelhaft erscheinen, daß die Substanz schon ganz homogen war. Ähnliche Beobachtungen haben übrigens neuerdings Biddle und Kelley¹⁾ bei reinen Präparaten von Äthylgallat gemacht. Wir verweisen ferner auf die Erfahrungen bei manchen Glyceriden²⁾.

β -Pentabenzoyl-glucose.

Beim Schütteln von 5 g β -Glucose mit der gleichen Mischung aus Chloroform, Chinolin und Benzoylchlorid bei Zimmertemperatur war

¹⁾ Am. Soc. 34, 921 [1912].

²⁾ s. Literatur bei Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chem. (2. Aufl.) Band I, 2. Teil, S. 134.

schon nach 4 Stunden Lösung eingetreten, und beim Stehen fielen farblose Nadeln aus, welche schließlich die Flüssigkeit breiartig erfüllten. Nach 20-stündigem Stehen wurde mit 150 ccm Alkohol verdünnt, der aus glänzenden Nadeln bestehende Niederschlag abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 13 g oder 67 % der Theorie. Das Präparat begann gegen 155° zu sintern und war bei 180° geschmolzen.

Zur Analyse wurde mehrmals aus heißem Essigäther umkrystallisiert und bei 100° unter 20 mm getrocknet.

0.2045 g Sbst.: 0.5285 g CO₂, 0.0846 g H₂O.

C₄₁H₃₂O₁₁ (760.26). Ber. C 70.26, H 4.61.

Gef. » 70.48, » 4.63.

0.2862 g Sbst. (4-mal aus Essigester umkrystallisiert). Gesamtgewicht der Lösung in Chloroform 4.5102 g. Drehung im 1-dm-Rohr bei 24° und Natriumlicht 2.20° nach rechts. $d_4^{24} = 1.462$. Mithin $[\alpha]_D^{24} = +23.71^\circ$.

Zwei weitere Präparate gaben + 23.52° und 24.03°.

Auch hier war der Schmelzpunkt trotz häufig wiederholten Umkrystallisierens nicht scharf. Schon gegen 155° begann schwache Sinterung, aber erst bei 187° (korr.) schmolz die Substanz völlig. Wir zweifeln nicht daran, daß das Präparat im wesentlichen identisch war mit der bekannten Pentabenzoyl-glucose vom Schmp. 186—188° (korr.), die annähernd dasselbe Drehungsvermögen besitzt.

Schönere Produkte gibt die Cinnamoylierung des Traubenzuckers. Nach Versuchen, die Hr. Rudolf Oetkér auf unsere Veranlassung ausgeführt hat, liefert die α -Glucose nach obigem Verfahren in guter Ausbeute eine schön krystallisierende Pentacinnamoyl-Verbindung vom Schmp. 225—226° (korr.) und $[\alpha]_D$ ungefähr + 196° (in Chloroformlösung).

Unter denselben Bedingungen entsteht aus β -Glucose eine ebenfalls hübsch krystallisierende, isomere Verbindung, die bei 191° (korr.) zum dicken Sirup und 10° höher zu einer Flüssigkeit mit deutlichem Meniskus zusammenfließt und in Chloroformlösung $[\alpha]_D - 4.6^\circ$ hat.

Endlich können wir noch anführen, daß nach vorläufigen Versuchen der Rohrzucker nach demselben Verfahren in ein amorphes Oktabenzoylderivat verwandelt wird, und daß er sich auch mit Zimtsäure kuppeln läßt.

Schließlich sagen wir Hrn. Dr. B. Helferich für die wertvolle Hilfe, die er uns bei obigen Versuchen geleistet hat, besten Dank.