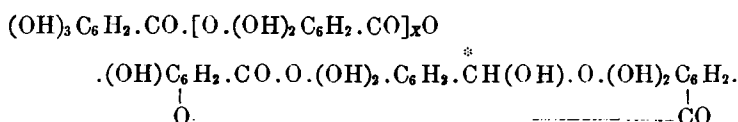


130. A. Geake und M. Nierenstein: Zur Konstitutionsfrage des Tannins. XI.¹⁾

(Eingegangen am 4. März 1914.)

Für das Tanninmolekül hat der eine²⁾ von uns auf Grund der seinerzeit von ihm isolierten Spaltungstücke die Konstitution eines Polydigalloyl-leukodigallussäureanhydrids,



angenommen und das optische Verhalten des Tannins lediglich auf die Leuko-digallussäure-Komponente bezogen. Dieses ist zu berichtigen, da wir inzwischen, wie es schon K. Feist³⁾ und auch E. Fischer und K. Freudenberg⁴⁾ in letzter Zeit vor uns getan haben, bei der Säure-Hydrolyse nach den letztgenannten Forschern⁵⁾ im Tanninmolekül Glucose nachgewiesen haben, wodurch also obige Formel von Nierenstein, soweit sie auf der Annahme beruht, daß das Tanninmolekül keinen Zucker enthalte, endgültig hinfällig wird. Dasselbe gilt auch demgemäß der Kritik, die Manning und Nierenstein⁶⁾ an der ersten Publikation der HHrn. E. Fischer und K. Freudenberg⁷⁾ geübt haben.

Dieser Fehler Nierensteins, die Glucose als eine der Komponenten des Tanninmoleküls übersehen zu haben, liegt in der von ihm angewandten Alkali-Hydrolyse⁸⁾, worauf auch schon von andren Seiten mit Recht hingewiesen wurde⁹⁾. Die Alkali-Hydrolyse hat Nierenstein infolge der einander widersprechenden¹⁰⁾ Angaben bei der Säure-Hydrolyse (von 11 älteren Angaben sprechen sich 4 für, 7 gegen den Zuckergehalt des Tannins aus) angewandt, außerdem beobachtete er schon vor einigen Jahren, daß sogar Gallussäure öfters bei

¹⁾ Nierenstein, B. 38, 3641 [1905]; 40, 917 [1907]; 41, 77, 3015 [1908]; 42, 1122, 3552 [1909]; 43, 628 [1910]; A. 386, 318 [1912]; 388, 223 [1912]; Manning und Nierenstein, B. 45, 1546 [1912].

²⁾ Nierenstein, A. 388, 226 [1912]. ³⁾ Ch. Z. 33, 918 [1908].

⁴⁾ B. 45, 915 [1912]. ⁵⁾ Fischer u. Freudenberg, B. 45, 923 [1912].

⁶⁾ l. c. ⁷⁾ l. c. ⁸⁾ Nierenstein, Ch. Z. 34, 126 [1909].

⁹⁾ Vergl. K. Feist, B. 45, 1494 [1912]; J. Herzig, B. 45, 1986 [1912]; E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 2713 [1912].

¹⁰⁾ Vergl. Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe. F. Enke, Stuttgart [1910].

längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine schön kristallisierende Substanz liefert, die die Fehlingsche Lösung reduziert. Unter diesen Umständen schien es nicht angebracht, mit Schwefelsäure zu hydrolysieren, was dann zur Alkali-Hydrolyse und ihren Nachteilen geführt hat.

Im Einklang mit Fischer und Freudenberg finden auch wir, daß die Glucose ein festgebundener Teil des Tanninmoleküls ist. Wir haben zwar anfangs in den Angaben von H. C. Biddle und W. P. Kelley¹⁾, daß das Drehungsvermögen des Tannins durch Zusatz von Bierhefe in einigen Tagen abnimmt, sogar verschwindet, einen Beweis zugunsten der Annahme, daß der Zuckergehalt eine Verunreinigung sein dürfte, oder daß ein Teil der Glucose locker im Tanninmolekül gebunden sei, erblickt, doch können wir diesen Beobachtungen der HHrn. Biddle und Kelley nicht beipflichten. Beim Wiederholen ihrer Versuche haben wir zwar in einigen Fällen Rotationsabnahmen beobachten können, doch handelte es sich jedesmal um Schimmelpilz-Infektionen²⁾, da wo diese vermieden werden konnten, blieb das Drehungsvermögen des Tannins auch bei längerem Stehen mit Bierhefe unverändert.

Wir haben ferner auch die von uns verwandten Tanninpräparate durch Ausfällen mit Bleiacetat resp. Bleicarbonat und Entbleien mit Schwefelwasserstoff auf freie Glucose geprüft, wir konnten sie auch in einigen Fällen nachweisen. Solche Tanninpräparate haben wir aber für unsere Untersuchungen nicht angewandt.

Des weiteren haben wir auch versucht, das Tannin der partiellen Hydrolyse mittels verdünnter Schwefelsäure zu unterwerfen. Für diesen Zweck eignet sich die vierstündige Hydrolyse am besten. Wir erhielten so folgende Spaltungsstücke des Tanninmoleküls:

1. Eine amorphe, zuckerhaltige Substanz von fast derselben Zusammensetzung wie das Tannin. Sie fällt Gelatine und wird von Casein quantitativ gebunden. Von dem Tannin und der Pentagalloyl-glucose von Fischer und Freudenberg³⁾ unterscheidet sie sich durch ihr höheres Drehungsvermögen, das besonders in Eisessig und Alkohol zutage tritt. Wir haben anfangs an ihre Identität mit dem Tannin geglaubt und sie als unverändertes Tannin angesprochen, doch halten wir dies für unwahrscheinlich, besonders in Anbetracht

¹⁾ Am. 34, 918 [1912].

²⁾ Vergl. hierzu die schöne Untersuchung von Lewis Knudson (Journ. Biol. Chem. 14, 159—202 [1912]) über »Tannic acid fermentation«. ³⁾ l. c.

der hochgradigen Bildung von Gallussäure, ohne daß dabei freie Glucose nachweisbar ist. Sie entspricht ca. 60—70 % des angewandten Tannins.

2. Gallussäure in einer Ausbeute von ca 20—25 %.

3. Eine schön krystallisierende, zuckerfreie Substanz in einer Ausbeute von etwa $2\frac{1}{2}$ —4 %. Die Identifizierung dieser Substanz ist uns bis jetzt nicht gelungen, so daß wir ihre Beschreibung leider auf eine spätere Mitteilung verschieben müssen.

Experimenteller Teil.

1. Nachweis von Glucose im Tannin-Molekül.

Wir haben die Hydrolyse genau nach Fischer und Freudenberg mittels verdünnter Schwefelsäure durch 70-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade ausgeführt. Wie aus der untenstehenden Tabelle zu entnehmen ist, sind die von uns erhaltenen Werte großen Schwankungen unterworfen, und wir betonen daher ausdrücklich, daß es sich in jedem Falle um verschiedene Hydrolysen ein und desselben Tanninpräparates handelt. Wir haben auch das auf Zucker zu prüfende Filtrat mit Eisenchlorid, Cyankalium und Kaliumhydroxyd auf Gallussäure und auf die von uns oben erwähnte Substanz, die beim Erhitzen der Gallussäure mittels verdünnter Schwefelsäure entsteht, geprüft. Letztere gibt nämlich braungelbe Färbungen mit Eisenchlorid und Alkali. Des weiteren haben wir auch, wie es schon Fischer und Freudenberg¹⁾, sowie Feist und Haun²⁾ vor uns getan haben, das Glucosazon dargestellt³⁾ und uns auch auf diesem Wege von der Anwesenheit der Glucose überzeugt. Die quantitativen Zuckerbestimmungen haben wir auf polariskopischem Wege und mit Fehlingscher Lösung nach dem maßanalytischen Verfahren von G. Bertrand⁴⁾ ausgeführt.

Auf Grund der von uns beobachteten Schwankungen im Zuckergehalt und der in Tabelle I beschriebenen Färbungen der Filtrate, die auch auf andre Substanzen neben der Glucose schließen lassen, erblicken wir aber in unseren Versuchen dennoch nur einen qualitativen Zuckernachweis im Tanninmolekül.

¹⁾ l. c. ²⁾ Ch. Z. 37, 1201 [1912].

³⁾ Das erhaltene Glucosazon hatte bei schnellem Erhitzen einen Schmelzpunkt von 199—200° unter Zersetzung und gab bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas mit der Theorie übereinstimmende Werte.

⁴⁾ Bl. [3] 35, 1285 [1906]. Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden 2, 181 [1910].

Tabelle I.

	Glucose %		Reaktionen des Filtrats		
	Polarim.	Redukt.	FeCl ₃	KCN	NaOH
Schering.	0.91	2.70	farblos	farblos	farblos
Tann. leviss. puriss.	0	4.63	schw. braun	»	schw. braun
Präparat I. 1) 2).	6.38	7.58	» »	schw. gelb (?)	» »
$[\alpha]_D^{16} = + \frac{2.43 \times 100}{3.91 \times 0.888} = + 70.00^\circ$	—	4.6	» »	farblos	—
(in Wasser).	—	2.3	braunrot	»	—
Präparat II.	5.40	5.28	braun	»	—
$[\alpha]_D^{16} = + \frac{2.36 \times 100}{3.91 \times 0.876} = + 68.22^\circ$	5.16	5.68	schwach gelb	»	schwach gelb
(in Wasser).	5.82	5.51	» »	»	kaum gelb
	4.95	3.75	» »	»	» »
Kahlbaum.	0.27	2.18	gelb	farblos	schwach gelb
Gerbsäure I (krystall.)	0	3.04	schwach grün	»	rot
$[\alpha]_D^{16} = + \frac{2.38 \times 100}{3.91 \times 0.877} = + 68.73^\circ$	4.94	5.14	farblos	»	schwach gelb
(in Wasser).	4.67	6.00	gelb	»	» »
	2.27	4.63	schw. grün-	»	gelb
	2.08	4.11	braun	»	schwach gelb
Merck.	0	3.26	rotbraun	farblos	farblos
Extra pure, very light, clearly soluble,	5.01	6.69	farblos	•	»
P. B.	8.58	8.34	grünbraun	schwach rot	gelb
$[\alpha]_D^{16} = + \frac{2.16 \times 100}{3.91 \times 0.880} = + 62.98^\circ$	0	2.68	schw. braun	farblos	»
(in Wasser).	1.28	4.20	» »	»	•
Schuchardt.	0.10	2.16	schw. grün-	farblos	farblos
Tann. leviss. puriss.	6.75	6.40	braun	farblos	rosa
$[\alpha]_D^{16} = + \frac{2.50 \times 100}{3.91 \times 0.883} = + 72.38^\circ$			dunkelbraun	farblos	
(in Wasser).				weißer	
				Niederschlag	

Des weiteren erwähnen wir noch, daß wir bei 3 Hydrolysen eines technischen Präparates der Firma Merck folgende Werte erhalten haben:

auf polariskopischem Wege: 4.05, 0, 11.55% Glucose,
» maßanalytischem » : 6.85, 2.21, 11.82% »

Das Präparat enthielt keinen freien Zucker.

1) Dieses Präparat haben Manning und Nierenstein (B. 45, 1548 [1912]) für ihre Untersuchungen verwandt.

2) Die Werte beziehen sich auf wasserfreies Tannin.

2. Einwirkung von Bierhefe auf Tannin.

Bei diesen Versuchen haben wir uns genau an die Vorschrift der HHrn. Biddle und Kelley¹⁾ gehalten. Tabelle II gibt die von uns erhaltenen Resultate.

Tabelle II.

	Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{16} =$			Schimmelpilz- Wucherung
	sofort be- stimmt	nach kurzem Stehen ²⁾	nach 10-tägi- gem Stehen mit Bierhefe	
Schering I	70.00°	68.30°	63.98°	schwach
Schering II	68.22°	68.22°	67.36°	kaum bemerkbar
Kahlbaum	68.73°	68.99°	68.42°	abwesend
Merck	62.98°	67.64°	11.08°	sehr stark
Schuchardt	72.38°	68.22°	68.05°	abwesend

3. Partielle 4-stündige Hydrolyse des Tannins.

Für diesen Zweck haben wir Tanninum leviss. puriss. Schering direkt bzw. nach der schönen Methode von Fischer und Freudenberg³⁾ gereinigt, verwandt.

Je 50 g Tannin werden mit 500 ccm einer 5-proz. Schwefelsäurelösung auf dem Wasserbade bei 100° 4 Stunden lang hydrolysiert und sofort unter der Wasserleitung abgekühlt. Hierauf versetzt man mit Natriumcarbonat, bis die Lösung gerade neutral reagiert, und schüttelt mit viel essigsauerm Äthyl aus. Diese Extraktion wiederholt man so lange, bis die Essigester-Schichten farblos sind. Man erhält so zwei Schichten:

eine wäßrige Natriumcarbonat-Schicht

und eine Essigester-Schicht,

die man getrennt verarbeitet.

Die Essigester-Schicht schüttelt man mit kohlenensäure-gesättigter Natriumcarbonat-Lösung (40 g in 300 ccm Wasser) aus, wobei im Essigester nur Spuren eines Rückstandes beim Verdampfen zurückbleiben. Der Natriumcarbonat-Auszug wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei ein kleiner Niederschlag ausfällt. Diesen haben wir nicht untersucht. Das Filtrat wird mit viel essigsauerm Äthyl, bis nichts mehr in letzteres übergeht, ausgeschüttelt und der Essigester-Auszug unter stark vermindertem Druck zur sirupösen Masse eingedampft. Hierauf wird der sirupöse Rückstand in 320 ccm essigsauerm Äthyl gelöst, von Natriumsulfat abfiltriert und mit 350 ccm über Chlorcalcium getrocknetem Chloroform gefällt. Man erhält so

¹⁾ l. c.

²⁾ Vergl. hierzu Manning und Nierenstein l. c. bezügl. der event. Mutarotationserscheinungen beim Tannin.

³⁾ l. c.

einen weißen voluminösen Niederschlag, der schnell abgenutzt und mit Petroläther gewaschen wird. Man trocknet 5—6 Stunden bei 60—70° und dann im Exsiccator. Ausbeute ca. 24 g. Wir werden diese Substanzen als Substanz A bezeichnen.

Durch Zusatz von Petroläther zum Gemisch aus essigsauerm Äthyl und Chloroform erhält man zirka weitere 2 g, die wir mit der Hauptmenge für identisch halten, doch nicht weiter untersucht haben.

Die oben erwähnte wäßrige Natriumcarbonat-Schicht extrahiert man zuerst mit Äther, wobei nur Spuren einer Substanz in Lösung gehen. Hierauf wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und unter stark vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird im Soxhlet mit Äther ausgezogen, wobei beim Verdampfen desselben ein Rückstand zurückbleibt, den wir als Substanz B bezeichnen wollen. Ausbeute ca. 12 g.

Man kann aber hier auch so arbeiten, daß man den wäßrigen Natriumcarbonat-Auszug stark ansäuert und mit viel essigsauerm Äthyl auszieht. Beim Eindampfen desselben bleibt dann Substanz B zurück. Wir ziehen die erste Methode der letztgenannten vor.

a) Untersuchung von Substanz A. Zur weiteren Reinigung löst man in 320 ccm essigsauerm Äthyl und fällt mit 350 ccm trockenem Chloroform. Die trockne Substanz stellt ein weißes, amorphes Pulver dar, das sich leicht in Wasser, essigsauerm Äthyl, Alkohol und Aceton, schwerer dagegen in Äther löst. In Petroläther ist die Substanz unlöslich. Die wäßrige Lösung wird von Leim und Strychnin gefällt, mit Eisenchlorid gibt sie einen blauschwarzen Niederschlag und färbt sich mit Cyankalium schwach rot. Gegen Lackmus reagiert sie sauer.

Präparat I (aus Tann. lev. pur. Schering gewonnen). Eine Gerbstoff-Bestimmung nach der Methode von Körner und Nierenstein¹⁾, modifiziert von C. W. Spiers²⁾, gab 99.8% Gerbstoff. Nach Fischer und Freudenberg³⁾ mittels verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert, fanden wir auf polariskopischem Wege: 8.72% Glucose und nach der Bertrandschen Reduktionsmethode: 8.64% Glucose.

0.1526 Subst.: 0.2902 g CO₂, 0.0533 g H₂O. — 0.1714 g Subst.: 0.3247 g CO₂, 0.0581 g H₂O.

Gef. C 51.87, 51.65, H 3.91, 3.79.

Für die Rotationsbestimmungen wurde die Substanz wie für die Elementaranalyse über Phosphorpentoxyd getrocknet:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + \frac{0.73 \times 100}{0.2363 \times 4.02} = + 76.67^{\circ} \text{ (in Wasser),}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = + \frac{0.58 \times 100}{0.5032 \times 4.03} = + 28.59^{\circ} \text{ (in Alkohol),}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = + \frac{0.56 \times 100}{0.5035 \times 4.03} = + 27.60^{\circ} \text{ (in Aceton),}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = + \frac{0.53 \times 100}{0.4979 \times 4.03} = + 26.40^{\circ} \text{ (in Eisessig).}$$

¹⁾ Ch. Z. 36, 31 [1911].

²⁾ Journ. of Agricultural Science 6, 80 [1914].

³⁾ l. c.

Präparat II (aus Tann. lev. pur. Schering, gereinigt nach Fischer und Freudenberg).

In Anbetracht der oft beobachteten hygroskopischen Natur des Tannins¹⁾ haben wir für die Elementaranalyse das Präparat nach einigem Stehen im Wagezimmer ausgewogen und in einer andren Menge zur selben Zeit eine Wasserbestimmung ausgeführt. Der Wassergehalt wurde dann bei der Berechnung der Elementaranalyse berücksichtigt²⁾. Die so erhaltenen Werte fielen demgemäß auch höher aus.

0.2815 g Sbst. (Wassergehalt 13.64 %): 0.4780 g CO₂, 0.1106 g H₂O. —
0.2496 g Sbst. (Wassergehalt 14.04 %): 0.4175 g CO₂, 0.1191 g H₂O.

Gef. C 52.99, 53.06, H 3.42, 4.38.

$$[\alpha]_D^{16} = + \frac{0.72 \times 100}{0.2449 \times 4.03} = + 72.95^\circ \text{ (in Wasser),}$$

$$[\alpha]_D^{16} = + \frac{0.60 \times 100}{0.4998 \times 4.03} = + 29.8^\circ \text{ (in Alkohol),}$$

$$[\alpha]_D^{16} = + \frac{0.63 \times 100}{0.5040 \times 4.03} = + 31.0^\circ \text{ (in Aceton),}$$

$$[\alpha]_D^{16} = + \frac{0.60 \times 100}{0.5027 \times 4.03} = + 29.6^\circ \text{ (in Eisessig).}$$

Zum Vergleich mit dem Drehungsvermögen des Tannins führen wir hier tabellarisch zusammengestellt das Drehungsvermögen der von uns angewandten Tanninpräparate und der Spaltungsstücke an. Hierfür haben wir diese in denselben Konzentrationen, unter Berücksichtigung der Erfahrungen von Navassart³⁾, ausgeführt.

Tabelle III.

	Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{16}$			
	Wasser 1/4 %	Aceton 1/2 %	Alkohol 1/2 %	Eisessig 1/2 %
Tann. lev. pur. Schering . . .	69.35°	11.60°	18.90°	14.30°
Spaltungsprodukt daraus . . .	76.67°	27.60°	28.59°	26.41°
Gereinigt nach Fischer . . .	77.43°	11.37°	17.39°	15.80°
Spaltungsprodukt daraus . . .	72.95°	29.80°	31.01°	29.62°

Wir erwähnen hier noch, daß Fischer und Freudenberg⁴⁾ für ihr Präparat von Pentagalloyl-glucose folgende Werte angeben:

In Wasser (1-proz. Lösung): $[\alpha]_D^{20} = + 31.4-35.7^\circ$.

In Alkohol (ca. 2-proz. Lösung): $[\alpha]_D^{20} = + 44.4^\circ$.

¹⁾ Vergl. Iljin, B. 44, 3318 [1911]; Fischer und Freudenberg, B. 45, 920 [1912]; dagegen Nierenstein, A. 388, 244 [1912].

²⁾ Vergl. A. Geake, Biochem. Journ. 8, 32 [1914].

³⁾ Ztschr. Koll.-Chem. 12, 97 [1913]. ⁴⁾ B. 45, 930 [1912].

b) Untersuchung von Substanz B. Hier erhielten wir durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle Gallussäure und die oben erwähnte Substanz von noch nicht festgestellter Konstitution.

Die Gallussäure haben wir durch ihren Schmelzpunkt, Farbenreaktion und Elementaranalyse identifiziert.

Diese Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln ausgeführt, die uns das University Colston Research Committee bewilligt hat, wofür wir ihm verbindlichst danken.

Bristol, Biochem. Universitätslaboratorium.

**131. Fritz Weigert und Ludwig Kummerer:
Über die Lichtempfindlichkeit von Anthracen-Derivaten. I:
Die Anthracencarbonsäuren.**

(Eingegangen am 28. Februar 1914.)

Die vorliegende und die folgenden Mitteilungen unter dem obigen Titel bezwecken, im wesentlichen neues Material zur Kenntnis arbeitspeichernder photochemischer Reaktionen herbeizuschaffen. Es soll zunächst mehr qualitativ über einige neue chemische Lichtwirkungen berichtet werden, deren quantitative Verfolgung der späteren Untersuchung vorbehalten bleibt.

Arbeitspeichernde photochemische Reaktionen.

Im Jahre 1866 wurde von Fritzsche¹⁾ zuerst beobachtet, daß sich aus Lösungen von Anthracen im Sonnenlicht ein schwer lösliches Produkt, das Paranthracen, abscheidet. Später wurde von Elbs²⁾ und Orndorff und Cameron³⁾ festgestellt, daß dies Produkt ein Dimeres des Anthracens ist. Es wurde daher sinngemäß als »Dianthracen« bezeichnet. In einer umfassenden quantitativen Studie stellten Luther und Weigert⁴⁾ fest, daß die Polymerisierung des Anthracens im Licht eine wahre umkehrbare, photochemische Reaktion ist, daß also bei der Umwandlung Strahlungsenergie in chemischer Form aufgespeichert wird, welche bei der Rückverwandlung im Dunkeln wieder frei wird. Orndorff untersuchte noch andre Anthracenderivate in Bezug auf ihre Lichtempfindlichkeit. Es stellte

¹⁾ J. pr. [1] 101, 337 [1866]; 106, 274 [1869].

²⁾ Ebenda (N. F.) 44, 467 [1891]. ³⁾ Am. 17, 658 [1893].

⁴⁾ Berl. Akad. Ber. 1904, 828; Ph. Ch. 51, 297; 53, 385 [1905].