

Das Lacton reagiert nicht mit Phenylhydrazin, wird aber von warmer, alkalischer Permanganatlösung langsam angegriffen; dabei bilden sich lediglich saure Oxydationsprodukte, die aber bisher nicht zum Krystallisieren zu bringen waren.

Die Versuche werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Meinem Privatassistenten Hrn. A. Berkow danke ich auch an dieser Stelle für die eifrige Unterstützung bei diesen Versuchen.

Straßburg, Chem. Institut, Anorgan. Abt., Juli 1914.

356. Emil Fischer und Karl Freudenberg: Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe. IV.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Juli 1914.)

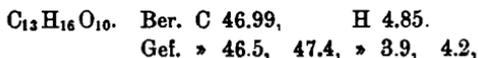
Schon in der ersten Mitteilung¹⁾ haben wir die Frage aufgeworfen, ob die Verschiedenheit unserer Resultate von denjenigen Streckers und Pottévins in Bezug auf die Menge des im Tannin enthaltenen Zuckers durch die Verschiedenheit des Materials bedingt sei. Es war uns damals aber nicht möglich, Auskunft darüber zu bekommen, ob das von uns benutzte Handelstannin aus chinesischen Zackengallen oder aus vorderasiatischen (türkischen) Gallen oder aus dem Gemisch von beiden hergestellt sei. Später²⁾ konnten wir den Nachweis liefern, daß unsere Angaben vollständig auf ein ausschließlich aus chinesischen Zackengallen hergestelltes Präparat passen. Inzwischen hatte K. Feist³⁾ in einer kurzen Notiz darauf aufmerksam gemacht, daß er aus türkischem Tannin ein krystallisiertes Glucosid der Gallussäure, die sogenannte Gluco-gallussäure, isoliert und bereits im Jahre 1908 kurz beschrieben habe⁴⁾. Bald nachher⁵⁾ publizierte er eine ausführliche Abhandlung über die Gluco-gallussäure, die in chinesischen Gallen nicht gefunden wurde. Er machte ferner auf den Unterschied des sogenannten türkischen und chinesischen Tannins aufmerksam, der sich sowohl in dem Drehungsvermögen, wie auch in den Eigenschaften der durch Diazomethan entstehenden Methylderivate kundgab. Feist hat mit dieser Betonung der Verschiedenheit von türkischem und chinesischem Tannin jedenfalls recht. Wir erkennen das um so lieber an, als wir seinen sonstigen Beobachtungen und Schlüssen bezüglich der Kon-

¹⁾ B. 45, 916 [1912]. ²⁾ B. 45, 2714 [1912]. ³⁾ B. 45, 1493 [1912].

⁴⁾ C. 1908, II, 1352; Ch. Z. 82, 918 [1908]. ⁵⁾ Ar. 250, 668 [1912].

stitution des Tannins keine Bedeutung beimessen können. Neuerdings ist eine lange Abhandlung von Feist und Haun: »Vergleichende Untersuchungen über die Konstitution des Tannins aus türkischen und chinesischen Galläpfeln«¹⁾ erschienen, deren experimentellen Inhalt wir im Nachfolgenden besprechen werden. Schon vor ihrem Erscheinen waren wir mit der Untersuchung des türkischen Tannins beschäftigt, wie eine kurze Bemerkung vom Oktober 1913²⁾ über sein Drehungsvermögen und die Menge des daraus abspaltbaren Zuckers beweist. Wir haben das Material für diese Versuche selbst aus dunklen Aleppogallen bereitet, die von der Firma Caesar & Loretz in Halle a. S. bezogen waren. Über ihre Echtheit und ihre unzweifelhafte Abstammung von *Quercus infectoria* verdanken wir Hrn. Prof. Dr. Gilg vom hiesigen Botanischen Museum ein fachmännisches Urteil³⁾.

Alle älteren Betrachtungen von Feist über das Tannin beruhen auf der Entdeckung der Glucogallussäure. Diese sollte ursprünglich, wie ja auch ihr Name sagt, ein Glucosid der Gallussäure sein, das aber beim Trocknen in Anhydrid übergehen sollte, denn die beiden, übrigens stark von einander abweichenden Elementaranalysen näherten sich der Formel $C_{13}H_{14}O_9$. Als etwas später⁴⁾ eine richtige Glucosido-gallussäure synthetisch dargestellt war und ganz andere Eigenschaften zeigte, änderte Feist die Formel in $C_{13}H_{16}O_{10}$ und erklärte die Substanz für Monogalloyl-glucose, für die sogar eine ausführliche Strukturformel aufgestellt wurde. Die jetzt von Feist und Haun angeführten Elementaranalysen:



zeigen im Wasserstoff so starke Abweichung von der Berechnung, daß man keinen großen Wert darauf legen kann. Aber auch die Eigenschaften stimmen schlecht zu einer Galloyl-glucose, denn sie ist eine ausgesprochene Säure, die sich mit Alkali als einbasische Säure titrieren läßt, was bisher bei keinem esterartigen Derivat der Phenol-carbonsäuren beobachtet wurde.

Wir haben uns übrigens durch einen besonderen Versuch nochmals überzeugt, daß Gallussäure-äthylester bei der Titration mit Alkali sich wie

¹⁾ Ar. 251, 468 [1913].

²⁾ E. Fischer, B. 46, 3281 [1913].

³⁾ Die frühere Annahme der Botaniker, daß die türkischen Aleppogallen von *Quercus lusitana* abstammen, was auch Hr. Feist noch angibt, ist nach dem Urteil des Hrn. Prof. Gilg nicht mehr haltbar.

⁴⁾ E. Fischer und H. Strauß, B. 45, 3773 [1912].

Pyrogallol selbst verhält; die Lösung von 1 g Ester in 5 ccm Wasser von 40—50°, die sauer reagierte, wurde mit 1 ccm n_{10} -Natronlauge versetzt und war jetzt deutlich alkalisch.

Noch unverständlicher sind die Angaben von Feist und Haun über die Zusammensetzung der mit Diazomethan dargestellten methylierten Gluco-gallussäure, von der sie auf Grund ihrer Molekulargewichts- und Methoxylbestimmungen annehmen, daß nicht allein die Phenol-Hydroxyle, sondern auch die 4 Hydroxyle des Zuckerrestes methyliert seien¹⁾. Das widerspricht allen bisherigen Erfahrungen²⁾ über die Methylierung von Glucosiden mit Diazomethan.

Um alle diese Zweifel an der Feistschen Glucogallussäure prüfen zu können, haben wir ihre Darstellung aus türkischem Tannin versucht, aber ohne Erfolg. Das Produkt, das wir erhielten, war ein Gemisch von Gallussäure und Tannin. Die Eigenschaften der ersten sind allerdings durch das Tannin etwas verdeckt, aber es gelingt durch Krystallisation aus Wasser, sie völlig zu reinigen. Es ist natürlich immer sehr gewagt, auf Grund eines negativen Befundes ein positives Resultat zu bestreiten, und in diesem besonderen Falle sind die Angaben von Feist über die Hydrolyse der Glucogallussäure, bei der ungefähr gleiche Mengen Glucose und Gallussäure entstehen sollen, so bestimmt, daß wir früher auch an die Existenz der Verbindung geglaubt haben. Aber angesichts unseres Mißerfolges in der Isolierung der Glucogallussäure müssen wir jetzt den oben angeführten Zweifeln bezüglich der Zusammensetzung und der Natur des Feistschen Produktes großes Gewicht beilegen.

Das in den türkischen Galläpfeln enthaltene Tannin haben wir ebenso wie früher das aus chinesischen Gallen gewonnene Präparat nach der Essigäther-Methode gereinigt und der Hydrolyse mit Schwefelsäure unterworfen und dabei wesentlich mehr Glucose und weniger Gallussäure gefunden. Das steht im allgemeinen in Einklang mit den Resultaten von Feist, wenn auch unsere Zahlen von den seinigen abweichen. Was aber Hr. Feist nicht erwähnt hat, ist die Anwesenheit von Ellagsäure. Sie befindet sich im türkischen Tannin

¹⁾ Ar. 251, 508 [1913]; vergl. ebenda S. 490 ff.

²⁾ Vergl. Herzig und Schönbach, M. 33, 673 [1912]. Wir haben uns ferner noch durch einen eigenen Versuch überzeugt, daß α -Methylglucosid, in Methylalkohol gelöst und mit einem erheblichen Überschuß von Diazomethan versetzt, nach dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur unverändert war. Nachdem die Lösung unter vermindertem Druck verdampft war, blieb ein völlig krystallinischer Rückstand, aus dem durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol reines α -Methylglucosid in ausgezeichneter Ausbeute gewonnen wurde.

zum Teil vielleicht im freien Zustand, zum anderen Teil aber als wasserlösliche Verbindung, vielleicht als Glucosid. Dadurch werden ältere Beobachtungen von Chevreul¹⁾, Braconnot²⁾, Strecker³⁾, van Tieghem⁴⁾ und anderen bestätigt, die, wie auch Feist schon betont hat, nur türkisches Tannin unter Händen hatten. Neu ist bei unserem Versuche die Beobachtung, daß das Ellagsäurederivat auch in dem nach der Essigäther-Methode gereinigten Präparat enthalten ist und eine Verunreinigung darstellt, die keineswegs vernachlässigt werden darf. Dagegen haben wir in dem chinesischen Tannin keine Ellagsäure gefunden. Daraus geht hervor, daß die Ellagsäure bei der Hydrolyse des türkischen Tannins nicht, wie Strecker anzunehmen scheint, durch einen Oxydationsprozeß aus Gallussäure entsteht, sondern als wasserlösliches Derivat schon zuvor vorhanden ist, und daß chinesisches Tannin einheitlicher ist als das türkische, was auch mit anderen Beobachtungen bei den Methyloderivaten übereinstimmt. Da in dem türkischen Tannin die Menge der Glucose im Verhältnis zur Gallussäure mehr als 1 $\frac{1}{2}$ -fach so groß von uns gefunden wurde, als im chinesischen Präparat, so kam uns der Gedanke, daß es vielleicht als wesentlichen Bestandteil eine Pentagalloyl-glucose enthalte, und wir haben deshalb einen sorgfältigen Vergleich mit unserem synthetischen Präparat angestellt. Hierfür schien uns zunächst die Bereitung einer isomeren Pentagalloyl-glucose aus β -Glucose als Ausgangsmaterial nötig. Zu dem Zweck wurde reine β -Glucose mit dem Chlorid der Tricarbomethoxy-gallussäure gekuppelt. Das Präparat ist dem früher beschriebenen Produkt aus α -Glucose sehr ähnlich, unterscheidet sich aber deutlich durch die viel geringere Rechtsdrehung. Dieser Unterschied verschwand indessen fast völlig bei der Abspaltung der Carbomethoxygruppen durch kaltes Alkali; mit anderen Worten: die auf diesem neuen Wege erhaltene Galloylglucose war auch in optischer Beziehung der früheren Pentagalloyl-glucose so ähnlich, daß man sie im wesentlichen für identisch halten muß. Dies Resultat könnte durch eine isomerisierende Wirkung des Alkalis herbeigeführt werden. Wir müssen aber noch auf eine andere Deutung hinweisen, die durch die bisher vorliegenden Beobachtungen jedenfalls nicht ganz ausgeschlossen ist. Neben der Abspaltung der Carbomethoxygruppen könnte durch die Wirkung des Alkalis auch eine teilweise Abspaltung von Galloylgruppen erfolgen. In den vollständig acylierten Zuckern ist nun das eine endständige Säureradikal am lockersten gebunden, denn es wird durch Halogenwasserstoff bei weitem am leichtesten abgespalten, wie

¹⁾ A. ch. 9, 329 [1818]. ²⁾ A. ch. 9, 181 [1818]. ³⁾ A. 90, 328 [1854].

⁴⁾ Ann. d. scienc. nat. [5] Botanique 8, 212 [1867].

die glatte Bildung der Acetohalogenglucosen aus Pentaacetylglucose beweist. Wenn diese Galloylgruppe nun auch durch die Wirkung des Alkalis losgelöst würde, so wäre der Unterschied von α - und β -Glucosederivat beseitigt und die beiden isomeren Penta-tricarbomethoxygalloylderivate müßten dann dasselbe Verseifungsprodukt, d. h. Tetragalloyl-glucose, liefern. Wir haben schon früher die Frage erörtert, als es sich nur um das Derivat der α -Glucose handelte, ob der künstliche Gerbstoff im wesentlichen Penta- oder Tetragalloyl-glucose sei. Die Analyse kann darüber nicht entscheiden, wir haben aber aus der Analogie mit anderen synthetischen Produkten, z. B. dem Glucosederivat der *p*-Oxy-benzoesäure, den Schluß gezogen, daß auch das Gallussäurederivat wahrscheinlich Pentagalloyl-glucose sei. Wir geben auch heute noch dieser Auffassung den Vorzug, glaubten aber mit Rücksicht auf die zuvor angeführte Beobachtung die Frage nochmals aufrollen zu müssen.

Wir haben dann die Versuche ausgedehnt auf die völlig methylierten Derivate und zunächst synthetisch aus α - bzw. β -Glucose durch Kuppelung mit Trimethyl-galloylchlorid beide Penta-[trimethyl-galloyl]-glucosen bereitet. Nach dem Ursprung können sie als α - und β -Verbindung unterschieden werden. Letztere konnte trotz ihres hohen Molekulargewichts (1150) kristallisiert gewonnen werden und ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein einheitlicher Stoff. Sie ist der erste synthetische Körper der Tanningruppe, der kristallisiert. Man darf aber wohl hoffen, daß er nicht lange der einzige bleiben wird, und daß mit der Gewinnung kristallisierter Präparate auch in dieser Gruppe die experimentellen Vergleichsmethoden und theoretischen Schlüsse eine ähnliche Sicherheit gewinnen werden, wie in den einfacheren Kapiteln der organischen Chemie. Die α -Verbindung, welche sich von dem kristallisierten Isomeren durch die viel höhere Drehung in Acetylentetrachlorid unterscheidet, ist bisher amorph geblieben und wir müssen hier ebenso wie früher in ähnlichen Fällen bemerken, daß sie wahrscheinlich noch ein Gemisch von viel α -Verbindung mit wenig β -Verbindung ist.

Ferner wurde das türkische Tannin mit Diazomethan behandelt, was schon Feist und Haun getan haben. Daß dabei ein einheitliches Präparat entstehe, war nach dem Vorhergesagten und auch nach den Beobachtungen jener Herren nicht zu erwarten. Die Hydrolyse des Produktes durch Alkali schien uns aber bis zum gewissen Grade für die Prüfung der Frage geeignet zu sein, ob die Gallussäure teilweise in der Form von Digalloyl vorhanden sei. Setzt man nämlich mit Herzig die völlige Methylierung aller Phenolgruppen durch

das Diazomethan voraus, so würde bei der Hydrolyse des Methylkörpers nur Trimethylgallussäure entstehen können, wenn es sich ausschließlich um ursprüngliche Galloylgruppen handelt. Sind dagegen Digalloylgruppen vorhanden, oder ist ein anderes Derivat der Gallussäure zugegen, in welchem ein Phenol-Hydroxyl festgelegt ist, so muß man, wie auch Herzig schon verschiedentlich erwähnt hat, bei der Hydrolyse die Entstehung von Dimethylgallussäure erwarten. In Wirklichkeit erhielten wir nun bei der Hydrolyse neben Trimethylgallussäure auch *m,p*-Dimethylgallussäure, aber ihre Menge war im Vergleich zu der ersteren sehr viel geringer, als sie Herzig und Renner bei ihrem Methylo-tannin aus Handelstannin von Merck (offenbar zum größeren Teil aus chinesischen Gallen stammend) gefunden haben.

Das Resultat unserer Versuche ist also im wesentlichen folgendes:

1. Türkisches Tannin, nach der Reinigung durch die Essigäther-Methode, ist weniger einheitlich als das gleiche Tannin aus chinesischen Gallen, denn es enthält Ellagsäure in Form einer in Wasser leicht löslichen Verbindung.

2. Das türkische Tannin enthält den größten Teil der Gallussäure gebunden an Zucker als Galloylgruppe, nur ein kleiner Teil erscheint nach der Methylierung und Spaltung mit Alkali als *m,p*-Dimethylgallussäure. Dadurch wird die Anwesenheit von *m*-Digalloylgruppen wahrscheinlich.

3. Das Mengenverhältnis von Gallussäure zum Zucker ist erheblich geringer als im chinesischen Tannin. Nach einer rohen Schätzung treffen auf 1 Mol. Glucose etwa 5–6 Mol. Gallussäure.

4. Für die Existenz der Gluco-gallussäure und die Anwesenheit von Di- und Trigalloyl-glucose, welche Feist geneigt ist, ebenfalls als Bestandteil des türkischen Tannins anzunehmen, haben wir keine Anhaltspunkte gefunden; wohl aber ist in türkischen Gallen (Aleppogallen) freie Gallussäure vorhanden.

5. Das Methylierungsprodukt des türkischen Tannins ist ebenso wie dieses ein schwer definierbares Gemisch. Der Vergleich mit den synthetischen, aus α - und β -Glucose bereiteten Penta-[trimethylgalloyl]-glucosen hat deshalb zu keinem Resultat geführt. Von dem kristallinen Produkt, das Feist und Haun bei der Methylierung des türkischen Tannins erhielten, haben wir bei sorgfältiger Ausführung der Operation nichts beobachtet.

6. Von den beiden synthetischen Penta-[trimethylgalloyl]-glucosen ist die β -Verbindung kristallisiert erhalten worden.

Untersuchung von Aleppogallen.

Wir haben zunächst das gleiche Verfahren angewandt, welches Feist und Haun zur Isolierung der Glucogallussäure empfehlen: Extraktion zuerst mit Chloroform bezw. Benzol, um Fett und dergl. zu entfernen, und dann Extraktion mit Äther. Wir fanden aber, daß das Resultat das gleiche bleibt, wenn man von vornherein mit Äther extrahiert und den Ätherrückstand hinterher mit Chloroform behandelt. Dies Verfahren wollen wir zuerst beschreiben.

350 g gemahlene (Körner ungefähr von $\frac{1}{4}$ mm Durchmesser) und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd bei 1 mm Druck mehrere Tage bei 20° getrocknete¹⁾ Aleppo-Gallen von *Quercus infectoria*, bezogen von Caesar und Loretz in Halle a. S., wurden im Soxhlet-Apparat mit reinem, über Natrium getrocknetem Äther 48 Stunden unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit extrahiert und der Äther schließlich verjagt. Beim sorgfältigen Verreiben des Rückstandes mit Chloroform, das Fett und Farbstoff aufnimmt, blieben 9 g eines hellen Pulvers zurück. Diese Masse haben wir in verschiedenen Portionen nach Feists Angaben in Aceton gelöst und unter einer Glocke neben Chloroform aufbewahrt. Dabei trat, genau wie Feist es angibt, erst Abscheidung einer zähen Masse ein, und die abgeessene Mutterlauge gab dann eine Krystallisation. Die amorphe Masse wurde wieder in der gleichen Weise behandelt und durch systematische Wiederholung dieser Operation eine Trennung bewerkstelligt, wobei schließlich aus 3 g Rohmaterial 1.25 g krystallinische Substanz und 1.4 g amorphe Masse erhalten wurden. Die krystallinische Masse war zum größeren Teil Gallussäure. Für die völlige Reinigung der Gallussäure auf einfachem Wege kennen wir kein anderes Mittel als Krystallisation aus Wasser. Feist vermeidet zwar Wasser sorgfältig. Wir vermögen aber nicht einzusehen, wie ein Körper von der Natur der Glucogallussäure, für dessen Hydrolyse vielstündiges Kochen mit Schwefelsäure nötig ist, durch rasches Umkrystallisieren aus Wasser geschädigt werden könnte. Wir haben deshalb zur Reinigung der Gallussäure zunächst aus warmem Wasser umkrystallisiert, wobei 70% des krystallinischen Körpers zurückgewonnen wurden. Dieses schon ziemlich reine Präparat wurde nochmals aus wenig Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umgelöst und war dann reine Gallussäure. Sie enthielt 9.86% Krystallwasser (ber. 9.58), verhielt sich beim Erhitzen im Capillarrohr genau so wie Gallussäure, gab die Reaktion mit Cyankalium usw. Die von der Gallussäure getrennte amorphe Substanz, aus der nichts Krystallisiertes mehr gewonnen werden konnte, zeigte die Reaktionen des Tannins, z. B. starke Fällung von Leimlösung, Ausfällung durch Säuren aus ihrer wäßrigen Lösung, Bildung einer Gallerte mit Arsensäure in alkoholischer Lösung.

Die Isolierung eines Produkts von den Eigenschaften der Glucogallussäure ist uns also nicht gelungen. Da Feist und Haun die

¹⁾ Unter diesen Bedingungen verloren die Gallen etwas mehr Wasser (10.7%) als im Dampfschrank bei gewöhnlichem Druck (9.7%).

Gallen wochenlang mit Äther extrahierten, so haben auch wir der ersten 48-stündigen Extraktion eine neue 70-stündige folgen lassen. Der beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand betrug hier 15 g, aus dem wir keine krystallinische Substanz mehr isolieren konnten. Das Produkt zeigte alle Reaktionen des Tannins. Um in diesem Präparat auf Glucogallussäure zu prüfen, haben wir es einer 16-stündigen Hydrolyse durch die 10-fache Menge *n*-Schwefelsäure unterworfen und dabei nur 5–6% Zucker erhalten. Damit ist erwiesen, daß irgendwelche erheblichen Mengen von Glucogallussäure, die ja ungefähr zur Hälfte aus Traubenzucker bestehen soll, nicht zugegen sein konnten. Die Menge des Zuckers war auch geringer, als sie bei dem Tannin aus türkischen Gallen gefunden wurde, weil die Dauer der Hydrolyse für die Zersetzung des Tannins nicht ausreicht.

Wir haben dann dieselben Gallen noch weiter in der gleichen Art mit Äther extrahiert und festgestellt, daß jedesmal in 24 Stunden 4–5 g einer Masse extrahiert wurde, aus der nichts Krystallinisches isoliert werden konnte und die alle Reaktionen des Tannins gab.

Beim zweiten Versuch wurden 275 g derselben Aleppo Gallen, die vorher ebenso getrocknet waren, mit Chloroform im Soxhlet-Apparat mehrere Stunden extrahiert, wobei außer Fett und Farbstoff nur Spuren von Gallussäure in Lösung gingen. Dann wurde das Chloroform durch Äther verdrängt und nun 4 Stunden mit frischem Äther weiter im Soxhlet extrahiert. Beim Verdampfen der gesamten ätherhaltigen Lösung inklusive der Menge, die zur Verdrängung des Chloroforms nötig war, blieben 5 g zurück, die zum größeren Teil aus Gallussäure bestanden und nur wenig Tannin enthielten. Die Extraktion mit Äther wurde dann 120 Stunden fortgesetzt und in diesem Präparat der Zuckergehalt durch 16-stündige Hydrolyse festgestellt. Er war noch geringer als bei dem zuvor erwählten Versuch.

Die obigen 5 g wurden mit 40 ccm kaltem Wasser geschüttelt und der ungelöste Rückstand (1.7 g), der augenscheinlich ziemlich reine Gallussäure war, mit 17 ccm *n*-Schwefelsäure 16 Stunden auf 100° erhitzt. Durch bloße Krystallisation wurden 90% an wasserfreier Gallussäure zurückgewonnen. Die auf die übliche Weise ausgeführte Prüfung auf Zucker gab ein völlig negatives Resultat. Auch das Filtrat von den 1.7 g (40 ccm) wurde in gleicher Weise hydrolysiert und gab auf die in Lösung gegangenen 3.3 g weniger als 3% Zucker.

Bei einem dritten Extraktionsversuch, der ganz genau nach Feist und Haun ausgeführt war, wurde aus 350 g Gallen ebenfalls als krystallisiertes Produkt nur Gallussäure (3.2 g roh und 1.7 g rein) erhalten.

(Gef. Krystallwasser 9.67, 9.60. Ber. 9.58. Gef. C 49.44, H 3.61. Ber. f. C₇H₆O₅. C 49.40, H 3.56).

Tannin aus Aleppo-Gallen.

Zur Darstellung haben wir ausschließlich die mehrere Tage in der zuvor beschriebenen Weise mit Äther extrahierten Gallen benutzt. Man könnte das Tannin auch mit Wasser auslaugen und aus der ein-

geengten Lösung direkt mit Essigäther extrahieren. Um aber dem Einwand zu begegnen, daß hierbei Komplikationen durch fermentative Prozesse eintreten könnten, haben wir nach dem Vorgang von Feist zuerst je 50 g im Soxhlet-Apparat mit Aceton extrahiert. Nach der ersten und nach der zweiten Stunde wurde frisches Aceton in den Extraktionsapparat eingefüllt, um allzulanges Erhitzen des Extrakts zu vermeiden. In den folgenden 4 Stunden ging nur wenig mehr in Lösung. Das Gewicht der extrahierten Gallen betrug nur noch 16.5 g. Die sehr dunkle Acetonlösung wurde unter geringem Druck zum Sirup eingeengt, der Rückstand mit 50 ccm Wasser versetzt, dann weiter eingeengt, bis alles Aceton verjagt war, nun mit 1.5 g Natriumbicarbonat versetzt, das sich beim Schütteln löste und dann 5-mal mit je 100 ccm Essigäther ausgeschüttelt. Dabei wird die braune, trübe, wäßrige Lösung wieder dünnflüssig, reagiert zum Schluß alkalisch und enthält meist einen schön gelben Niederschlag von ellagsaurem Natrium. Durch Übersättigen mit Salzsäure wurde es samt dem in Lösung gebliebenen Teil zersetzt und gab 0.33 g Ellagsäure. Ob diese im freien Zustand im Tannin enthalten ist, läßt sich nicht sicher sagen, da sie ja auch durch die verschiedenen Manipulationen aus einer Verbindung entstehen könnte. Daß eine solche noch im türkischen Tannin enthalten ist, wird später dargelegt werden. Die vereinigten hellgelben Essigätherauszüge werden filtriert, 2-mal mit je 5 ccm Wasser gewaschen und unter geringem Druck zum Sirup eingeengt. Diesen löst man in Wasser, engt wieder ein, bis aller Essigäther verjagt ist, verdünnt dann mit Wasser auf 600 ccm, klärt mit wenig Tierkohle bei Zimmertemperatur und verdampft das Filtrat unter geringem Druck und zuletzt im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd. Wir erhielten so 22—23 g einer amorphen, leicht zerreiblichen, honiggelben Masse. Man sieht daraus, daß die Essigäthermethode auch in Bezug auf Ausbeute befriedigende Resultate liefert. Wir haben auch bei unseren früheren Versuchen der Reinigung von Handelstannin oder von Tannin, das ausschließlich aus chinesischen Zackengallen hergestellt war, eine Ausbeute von 60 % angegeben¹⁾ und heben das hier besonders hervor, weil Feist und Haun uns ganz ungerechtfertigter Weise den Vorwurf gemacht haben, daß wir zu unseren Analysen »nur einen ganz kleinen Teil des als Ausgangsmaterial dienenden Handelstannins benutzt, das übrige aber vernachlässigt hätten«.

Dieses Präparat wurde direkt für die Analyse verwendet, nachdem es bei 15—20 mm und 130° über Phosphorpentoxyd getrocknet war.

0.1767 g Sbst.: 0.3400 g CO₂, 0.0556 g H₂O.

Gef. C 52.48, H 3.52.

¹⁾ B. 45, 920 [1912].

Eine zweite Probe von Tannin, die auf dieselbe Weise aus von E. Merck bezogenen türkischen Gallen (*Gallae halepenses* Ph. G. V. pulvis subtilis), deren Abkunft wir aber botanisch nicht kontrollieren lassen konnten, gewonnen war, gab fast die gleichen Zahlen: Gef. C 52.56, H 3.57. Das stimmt recht gut überein mit den Analysen von A. Strecker¹⁾, der im Mittel C 52.3 und H 3.7 gefunden hat. Natürlich sagen diese Zahlen bei einem amorphen Körper wie dem Tannin nicht viel, aber sie zeigen doch eine Abweichung von den Analysen des chinesischen Tannins sowohl im Kohlenstoff wie im Wasserstoff, die einige Beachtung verdient. Wir wollen bei dieser Gelegenheit nochmals betonen, daß es durchaus nötig ist, Tannin, das hartnäckig organische Lösungsmittel zurückhält, vor der Analyse in Wasser zu lösen und dann wieder einzudunsten bzw. zu trocknen. Diese Maßregel ist schon von Strecker angewandt, später von Löwe²⁾, Biginelli³⁾ und neuerdings von Iljin⁴⁾ wieder benutzt, aber doch von manchen Autoren, die sich mit der Elementaranalyse des Tannins beschäftigten, vernachlässigt worden.

Sehr groß sind die Unterschiede zwischen türkischem und chinesischem Tannin in optischer Beziehung, wenn man wäßrige Lösung benutzt. Für obiges Präparat fanden wir in 7.5-prozentiger Lösung $[\alpha]_D^{17} = +2.5^\circ$ und in 1-prozentiger Lösung war das Drehungsvermögen ungefähr dasselbe.

Ein anderes, aus denselben Aleppogallen dargestelltes Präparat gab sowohl in 7- wie in 1-prozentiger Lösung $[\alpha]_D^{20}$ ungefähr $+5^\circ$. Bei einem Präparat, welches aus den von Merck bezogenen Aleppogallen dargestellt war, betrug das Drehungsvermögen in ungefähr 3-prozentiger Lösung $[\alpha]_D^{20} = +4.4^\circ$. Die früher flüchtig erwähnte schwache Linksdrehung⁵⁾ von türkischem Tannin ist später niemals mehr beobachtet worden. Für chinesisches Tannin (nach der Essigäther-Methode gereinigt) haben wir früher in 1-prozentiger wäßriger Lösung $[\alpha]_D$ bis zu $+73^\circ (\pm 2)$ gefunden⁶⁾.

Der bekannte Einfluß des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen zeigt sich auch beim türkischen Tannin. So fanden wir für das oben an erster Stelle genannte Präparat aus Aleppogallen in 12-prozentiger Acetonlösung $[\alpha]_D^{14} = +23.2^\circ$ und bei zwei anderen Präparaten in 9- und 10-prozentiger Lösung $+24.2^\circ$.

¹⁾ A. 90, 328 [1854].

²⁾ Fr. 11, 365 [1872].

³⁾ Rend. Soc. chim. Ital. 1911.

⁴⁾ B. 47, 985 [1914].

⁵⁾ B. 46, 3281 [1913].

⁶⁾ B. 45, 2714 [1912].

Feist¹⁾ hat bei der geringeren Konzentration von 5 % in Aceton einen etwas größeren Wert (+28.6) gefunden. Für die wäßrige Lösung gibt er zuerst den auffallend hohen Wert +31.8°, aber in einer späteren Mitteilung²⁾ +6²/₃° an.

Offenbar kann man auf alle diese Zahlen keinen großen Wert legen, da nicht allein das türkische Tannin selbst ein Gemisch ist, sondern auch seine Lösungen nicht homogen sind, wie dies neuerdings von Navassart³⁾ in einer ausführlichen Studie über das gewöhnliche Handelstannin gezeigt wurde.

Hydrolyse des türkischen Tannins.

Sie wurde genau nach der in der ersten Abhandlung beschriebenen Methode ausgeführt. Zum Vergleich haben wir nochmals ein Tannin, welches ausschließlich aus chinesischen Zackengallen bereitet und nach der Essigäther-Methode gereinigt war, derselben Operation unterworfen. Die Resultate sind in der kleinen Tabelle zusammengestellt.

Benutztes Material	Dauer des Erhitzens mit der 10-fach. Menge n-Schwefelsäure Stunden	Gallussäure, wasserfrei %	Ellagsäure %	Gerbstoffrest %	Glucose in Prozenten				Summe
					Polarimetrisch	Titrimetrisch	Gravimetrisch	Durchschnitt	
Tannin aus Aleppogallen von Caesar und Loretz nach der Essigäther-Methode gereinigt, 3 verschiedene Präparate	70	84.8	3.8	2	11.3	10.8	12.4	11.5	102
		82.7	2.7	3.9	12.4	13.5	14.4	13.4	103
		81.8	3.1	4.1	12.6	14.0	14.9	13.8	103
Tannin aus chinesisches Zackengallen, nach d. Essigäther-Methode gereinigt	72	—	—	—	7.5	7.4	8.2	7.7	—
Gemisch von 71 % wasserfreier Gallussäure, 20 % Glucose, 9 % Ellagsäure	40 (gekocht)	—	8.1	—	—	—	—	—	—

Beim chinesischen Tannin ist die Menge der Gallussäure nicht bestimmt, weil darüber die früheren Versuche genügend Auskunft geben. Wir haben uns aber davon überzeugt, daß die hier entstehende

¹⁾ Ar. 250, 680 [1912]. ²⁾ Ar. 251, 524 [1913].

³⁾ Kolloidchem. Beihefte 5, 301 [1914].

Gallussäure keine nachweisbare Menge von Ellagsäure enthält. Zum Nachweis der Ellagsäure in der durch Hydrolyse entstandenen rohen Gallussäure wurde diese mit der 100-fachen Menge kaltem Wasser geschüttelt, der Rückstand abfiltriert, getrocknet und mit wenig kaltem Pyridin ausgelaugt, wobei die dunklen Verunreinigungen in Lösung gehen. Die zurückbleibende Ellagsäure wird zur Entfernung des Pyridins mehrmals mit Wasser verdampft und dann bei 120° getrocknet. Die in der Tabelle angegebene Menge Gallussäure ist die Differenz zwischen der rohen Gallussäure und der darin gefundenen Ellagsäure. Um zu prüfen, ob die Ellagsäure teilweise bei der langdauernden Hydrolyse zerstört wird, haben wir noch ein Gemisch von Gallussäure, Zucker, Ellagsäure und *n*-Schwefelsäure 40 Stunden am Rückflußkühler gekocht und 90 % der Ellagsäure unverändert wiedergefunden. Wir bemerken noch, daß wir die Probe auf Ellagsäure sehr oft und bei verschiedenen Sorten türkischen Tannins stets mit positivem Erfolg ausgeführt haben. Zu beachten ist, daß die Ellagsäure bei der Hydrolyse sehr bald auftritt. Als 2.5 g türkisches Tannin (nach der Essigäther-Methode gereinigt) mit 25 ccm *n*-Schwefelsäure 2 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt waren, hatte ihre Abscheidung schon begonnen, und ihre Menge vermehrte sich, als die Flüssigkeit jetzt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen blieb. Diese leichte Abspaltung würde gut zu der Hypothese passen, daß die Ellagsäure als richtiges Glucosid vorhanden ist. Um dem Einwand zu begegnen, daß die Ellagsäure vielleicht durch die Gegenwart des Tannins in Wasser leichter löslich werde, haben wir die feingepulverte Säure mit dem 500-fachen Gewicht einer 20-prozentigen wäßrigen Lösung von chinesischem Tannin 1/2 Stunde im Wasserbad erwärmt, konnten aber dadurch keine Lösung erzielen.

Zur Reinigung wurde die rohe, noch dunkel gefärbte Ellagsäure aus heißem Pyridin unter Zusatz von wenig Tierkohle umgelöst. Beim Erkalten krystallisieren farblose, meist zentrisch vereinigte mikroskopische Prismen der schon bekannten Pyridinverbindung, die sich in Berührung mit Wasser gelb färben. Sie wurden mit *n*-Salzsäure in gelinder Wärme behandelt und das krystallinische, schwach gelbe Pulver für die Analyse an der Luft getrocknet.

0.1616 g Sbst. verloren bei 100° und 0.4 mm über Phosphorpentoxyd 0.0174 g. $C_{14}H_6O_8 + 2 H_2O$ (338.08). Ber. H_2O 10.66. Gef. H_2O 10.77. — 0.1442 g wasserfreie Sbst.: 0.2925 g CO_2 , 0.0286 g H_2O .

$C_{14}H_6O_8$ (302.05). Ber. C 55.62, H 2.02.
Gef. • 55.32, • 2.22.

Auch die Färbungen mit Salpetersäure und Eisenchlorid bestätigten das Vorliegen von Ellagsäure.

Methylierung des türkischen Tannins.

Zur Methylierung des gewöhnlichen Tannins haben Herzig und seine Mitarbeiter eine ätherische Suspension mit einer ätherischen Diazomethan-Lösung behandelt. Um die Methylierung sicher zu Ende zu führen, glaubten wir eine Lösung des Tannins anwenden zu sollen. An Stelle des Methylalkohols, der früher bei der Methylierung des chinesischen Tannins diente¹⁾, haben wir jetzt Aceton benutzt. Zu einer eiskalten Lösung von 5 g scharf getrocknetem Tannin in 20 ccm getrocknetem Aceton wird so viel einer ätherischen Lösung von Diazomethan zugetropt, bis die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt ist. Diese Lösung bleibt 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und muß dann noch unverbrauchtes Diazomethan enthalten. Man zerstört nun den Überschuß des Diazomethans durch einige Tropfen Eisessig und fällt sofort mit viel Petroläther. Der harzige Niederschlag wird beim Verreiben mit frischem Petroläther schnell fest. Zur Entfernung der organischen Lösungsmittel wird er mit siedendem Wasser übergossen, bis alles geschmolzen ist, und tüchtig durchgearbeitet. Nach Entfernung des heißen Wassers erstarrt die Masse sofort beim Erkalten. Sie wird unter frischem Wasser fein zerrieben und das Erhitzen mit Wasser usw. nochmals wiederholt. Schließlich resultiert ein amorphes, schwach gelbliches Pulver. Ausbeute 5.5—5.8 g.

Zur Analyse wurde bei 100° und 0.3 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet. Es verdient bemerkt zu werden, daß die Analyse des Methylotannins mit besonderer Sorgfalt auszuführen ist, weil sonst ein erhebliches Defizit im Kohlenstoff (1—2 %) und im Wasserstoff entstehen kann.

0.1604 g Subst.: 0.3429 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

Gef. C 58.30, H 5.29.

0.0781 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung in Acetylentetrachlorid 1.7767 g. Drehung im 1-dm-Rohr für Natriumlicht 0.92° nach rechts. $d = 1.56$. Mithin $[\alpha]_D = +13.4^\circ$. Zwei weitere Präparate gaben bei der gleichen Konzentration $+13.2$ und $+13.6^\circ$.

Dieses Präparat wurde für die später beschriebene alkalische Hydrolyse verwendet. Ein anderer Teil desselben wurde in wenig heißem Aceton gelöst, mit soviel heißem Alkohol vermischt, daß noch keine Fällung eintrat und in viel kalten Alkohol eingegossen. Als der so erhaltene Niederschlag nochmals in der gleichen Weise behandelt wurde, fiel die Substanz in Flocken aus, die abgesaugt und dann durch mehrmalige Behandlung mit heißem Wasser von organischen Lösungsmitteln befreit wurden. Das Gewicht war auf die Hälfte bis ein Drittel zurückgegangen.

Gef. C 58.35, H 5.28.

> > 58.15, > 5.05 (andere Darstellung).

¹⁾ B. 45, 2723 [1912].

0.0788 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung in Acetylentetrachlorid 2.3348 g. $d_{17}^{17} = 1.59$. Drehung im 1-dm-Rohr 0.60° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D = +11.2^{\circ}$ (± 0.3). Das zweite Präparat ergab $+12.2^{\circ}$.

Obschon das Präparat beim Umlösen also keine wesentliche Änderung der Zusammensetzung oder des Drehungsvermögens erfuhr, ist es zweifellos ein Gemisch; denn es läßt sich durch Tetrachlorkohlenstoff in einen leicht und einen recht schwer löslichen Teil zerlegen.

3.5 g wurden 5 Stunden mit 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei 26° geschüttelt, wobei eine schwach gelbe, durchsichtige, zähe Masse zurückblieb. Die Lösung hinterließ beim Verdampfen im Vakuum eine hellgelbe, spröde, blasige Masse, die nach dem Trocknen bei 76° und 0.2 mm 1.03 g betrug. Diese Menge war in Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich; denn es genügten 15 ccm, um sie in der Kälte in wenigen Minuten völlig aufzunehmen. Das Drehungsvermögen in Acetylentetrachlorid war in 4-prozentiger Lösung $[\alpha]_D^{23} = +14.7^{\circ}$, also wenig größer, als beim ursprünglichen Gemisch. Da dieses Präparat sowohl in der Zusammensetzung wie im Drehungsvermögen und der Löslichkeit sich der reinen, später beschriebenen Penta-[trimethylgalloyl]-glucose näherte, so haben wir versucht, es aus Benzol durch Einimpfen von Krystallen zur Krystallisation zu bringen. Das ist aber bisher nicht gelungen. Der im Tetrachlorkohlenstoff unlösliche Teil des methylierten türkischen Tannins (ungefähr $\frac{2}{3}$ des Rohprodukts) ist jedenfalls etwas ganz anderes als die Penta-[trimethylgalloyl]-glucose. Der Unterschied in der Löslichkeit gegenüber Tetrachlorkohlenstoff ist von ganz anderer Größenordnung als die verschiedene Löslichkeit des Präparates in Äther und Alkohol, die Feist und Haun bei ihrem Methylpräparat aus türkischem Tannin zur Fraktionierung benutzt haben.

Infolge dieser Erfahrungen haben wir auch das Methylotannin aus chinesischen Gallen mit Tetrachlorkohlenstoff geprüft. Es zeigt aber ein ganz anderes Verhalten, denn es löst sich darin leicht und vollständig.

Aus besonderen Gründen haben wir auch die Methylierung des türkischen Tannins in methylalkoholischer Lösung geprüft und das Diazomethan im Überschuß 24 Stunden bei Zimmertemperatur einwirken lassen. Als das Rohprodukt aus Methylalkohol umgelöst war, schied sich aus den Mutterlaugen beim längeren Stehen eine teilweise krystallinische Masse ab, die an das von Feist und Haun erwähnte krystallinische Produkt erinnerte. Ihre Menge war gering und wegen der schwierigen Reinigung wurde sie nicht genau untersucht. Wir haben aber den Eindruck gehabt, daß der krystallinische Körper kein methyliertes Tannin, sondern ein Produkt tiefer gehender Zersetzung, vielleicht der Methylester der Trimethyläther-gallussäure, war.

Hydrolyse des Methylotannins aus türkischen Gallen.

3 g des nicht umgelösten Methylkörpers wurden mit 6 g 25-prozentiger methylalkoholischer Kalilauge übergossen, wobei unter schwacher Erwärmung teilweise Lösung stattfand. Auf Zusatz von

6 ccm Methylalkohol und einiger Tropfen Wasser entstand eine klare dunkelbraune Flüssigkeit, die 48 Stunden stehen blieb.

Dann wurde mit Methylalkohol verdünnt, von einem geringen tiefbraunen Niederschlag abfiltriert, unter vermindertem Druck zum Sirup eingeengt und dieser mit 50 ccm Wasser aufgenommen. Beim Übersättigen mit Schwefelsäure entstand ein schwach gefärbter, krystallinischer, mit wenig Harz durchsetzter Niederschlag. Die eingeengte Mutterlauge gab eine zweite, weniger reine Krystallisation. Gesamtausbeute 2.35 g. Die Mutterlauge wurde schließlich ausgeäthert und der Ätherrückstand mit einigen Kubikzentimetern eines Gemisches von gleichem Volumen Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ausgelaugt. Der Rückstand war Dimethylgallussäure, in Lösung gingen Trimethylgallussäure und ein in wäßrigem Bicarbonat unlösliches Harz. Die krystallinische Hauptfällung (2.35 g) wurde ebenfalls mit dem Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (50 ccm) ausgelaugt, wobei wieder Dimethylgallussäure (0.19 g) zurückblieb. Die auf 15 ccm eingeengte Mutterlauge gab eine starke Krystallisation von Trimethylgallussäure mit wenig Dimethylgallussäure. Zur völligen Reinigung der Trimethylsäure wurde in wenig Aceton gelöst und mit 50 ccm kaltem Wasser gefällt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle war dann die Trimethylgallussäure rein.

Die Dimethylgallussäure wurde aus Chloroform und schließlich aus wenig heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und zeigte dann den richtigen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt.

Durch Verarbeitung aller Mutterlaugen konnten isoliert werden:

1.95 g Trimethylgallussäure,

0.32 » *m,p*-Dimethylgallussäure,

0.2 » langsam krystallisierende, bicarbonat-unlösliche Substanz.

Daß die Dimethylgallussäure von Feist nicht beobachtet wurde, erklärt sich aus der Schwierigkeit ihrer Isolierung, für die wir die obige Trennungsmethode ausfindig machen mußten. Ihre Menge betrug nur etwa $\frac{1}{6}$ der Trimethylsäure und war also sehr viel geringer, als sie von Herzig und seinen Mitarbeitern durch Hydrolyse des Methylotannins aus Handelstannin gefunden wurde.

Die schwefelsaure wäßrige Mutterlauge, aus der die methylierten Gallussäuren ganz entfernt waren, reduzierte die Fehlingsche Lösung stark.

α -Penta-[trimethyl-galloyl]-glucose.

13.8g Trimethylgalloylchlorid (6 Mol.) werden mit 20ccm trockenem Chloroform übergossen und nach kräftiger Kühlung eine ebenfalls ge-

kühlte Lösung von 8 g Chinolin (etwas mehr als 6 Mol.) in 15 ccm Chloroform zugegeben. Dabei entsteht eine gelbe, klare Lösung. Nach abermaliger Kühlung werden noch 1.8 g gebeutelte, wasserfreie α -Glucose (1 Mol.) zugefügt und das Ganze unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt. Nach 2—2½ Stunden ist klare Lösung eingetreten. Man bewahrt diese 2—3 Tage auf, versetzt dann mit 100 ccm trockenem Methylalkohol, engt bei Zimmertemperatur im Vakuum auf etwa ein Drittel ein und wiederholt dieses nach Zugabe von 100 ccm Methylalkohol. Schließlich wird wieder mit 80 ccm Methylalkohol versetzt und die klare hellrote Lösung unter Umrühren in ein Gemisch von 1 l Wasser und 150 ccm 5-n. Salzsäure gegossen. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt in fast farblosen, amorphen Flocken ab, die abgesaugt und häufig mit Wasser gewaschen werden. Nach dem Trocknen werden sie viermal in 100—120 ccm reinem Methylalkohol warm gelöst und durch Abkühlen in einer Kältemischung wieder gefällt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum über Phosphorperoxyd bei Zimmertemperatur wog die farblose, amorphe Masse 9.3 g.

Zur Analyse wurde bei 56° und 0.2 mm getrocknet, wobei nur geringer Gewichtsverlust eintrat.

0.1288 g Subst.: 0.2777 g CO₂, 0.0633 g H₂O.

C₅₆H₆₂O₂₆ (1150.50). Ber. C 58.41, H 5.43.

Gef. • 58.80, • 5.50.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in Acetylen-tetrachlorid. 0.1813 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung 5.4299 g. $d_4^{18} = 1.582$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 18° für Natriumlicht 3.59° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{18} = +67.96^\circ$.

Nun wurde das Präparat noch dreimal aus je 100 ccm Methylalkohol umgelöst. 7.7 g.

0.1403 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung 4.3316 g. $d_4^{19} = 1.5825$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 19° für Natriumlicht 3.59° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{19} = +70.04^\circ$.

Krystallisationsversuche waren bisher erfolglos. Die Substanz sintert ab 90° in wachsendem Maße und geht unscharf gegen 98—99° in eine farblose, klare, zähe Masse über. Sie löst sich leicht in kaltem Aceton, Essigäther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und heißem Alkohol, viel schwerer in kaltem Alkohol. Eine wäßrig-alkoholische Lösung, die mit Alkali versetzt ist, reduziert die Fehlingsche Lösung beim Kochen.

β -Penta-[trimethyl-galloyl]-glucose.

Die angewandte β -Glucose war nach Behrend¹⁾ hergestellt. Die Behandlung mit Trimethyl-galloylchlorid und Chinolin geschah genau so, wie bei der α -Verbindung. Der Zucker war schon nach einstündigem Schütteln des Gemisches gelöst. Die Lösung blieb 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wurde dann genau so verarbeitet, wie bei der α -Verbindung. Ausbeute an Rohprodukt fast quantitativ. Es enthält eine kleine Menge von Trimethylgallussäure-methylester. Zur Reinigung wurde zweimal in je 300 ccm warmem Methylalkohol gelöst und durch Abkühlen mit Eiskochsalz gefällt, abgesaugt und mit eiskaltem Methylalkohol gewaschen. Dieselbe Operation wurde dann noch zweimal mit je 200 ccm Methylalkohol wiederholt und das Produkt schließlich im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 19 g aus 3.6 g Glucose.

0.1529 g Sbst. (bei 1 mm und 56° über Phosphorpentoxyd getrocknet): 0.3262 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.1507 g Sbst. (anderer Darstellung): 0.3207 g CO₂, 0.0754 g H₂O.

C₅₆H₆₂O₃₆ (1150.50). Ber. C 58.41, H 5.43.
Gef. » 58.17, 58.04, » 5.50, 5.60.

Für die 4-prozentige Lösung in Acetylentetrachlorid war $[\alpha]_D^{20} = +18.8^\circ$ und bei einem anderen Präparat $+18.5^\circ$. Durch weiteres mehrmaliges Umlösen aus Methylalkohol wurde das Drehungsvermögen kaum geändert.

Durch langsames Verdunsten einer benzolischen Lösung gelang es, Krystalle zu erhalten, und mit ihrer Hilfe war es dann möglich, weitere Mengen rasch zu krystallisieren. Zu dem Zweck wurden 3 g des viermal aus Methylalkohol umgelösten Rohprodukts in 30 ccm Benzol bei Zimmertemperatur gelöst, mit Petroläther bis zur bleibenden schwachen Trübung versetzt, dann Impfkristalle eingetragen und im Eisschrank aufbewahrt. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung mikroskopischer, meist kugelförmig vereinigter Nadeln, die sich rasch vermehrten. In halbstündigen Intervallen wurden dann immer einige Kubikzentimeter Petroläther zugefügt, einige Minuten bei Zimmertemperatur aufbewahrt und wiederum in den Eisschrank gestellt. Auf diese Weise gelang es, die Abscheidung amorpher Substanz zu verhindern und eine völlige Krystallisation zu erzielen. Als im ganzen 60 ccm Petroläther zugefügt waren, wurde abgesaugt, die Masse von neuem in 25 ccm Benzol gelöst und auf dieselbe Art zur Krystallisation gebracht. Dieses Präparat zeigte in Acetylentetrachloridlösung $[\alpha]_D^{24} = +17.09^\circ$. Nach weiterem zweimaligen Umkrystallisieren war das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{23} = +17.18^\circ$, also kaum

¹⁾ A. 353, 107 [1907].

geändert, und die Ausbeute betrug 1.8 g, also 60% des angewandten amorphen Präparates. Wir heben das hervor, weil diese verhältnismäßig recht gute Ausbeute in Verbindung mit der geringen Veränderung des Drehungsvermögens beweist, daß das amorphe Produkt schon ziemlich rein war.

Für die Analyse wurde das kristallisierte Präparat ebenso wie das amorphe bei 56° und 0.2 mm getrocknet, wobei aber kaum eine Gewichtsabnahme der lufttrocknen Substanz eintrat.

0.1361 g Subst.: 0.2910 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

C₃₆H₆₃O₂₆ (1150.50). Ber. C 58.41, H 5.43.

Gef. > 58.31, > 5.64.

Im Gegensatz zu dem amorphen Präparat hat die kristallisierte Substanz einen scharfen Schmelzpunkt; denn im Capillarrohr findet erst bei 132° Sintern statt und bei 133—134° (korr.) verwandelt sie sich in eine klare, aber zähe Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen allmählich dünnflüssiger wird. Sie löst sich leicht in kaltem Aceton, Essigäther, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, erheblich schwerer in kaltem Alkohol und Äther.

Das Molekulargewicht wurde, wie früher¹⁾ bei den hochmolekularen Substanzen, durch Gefrierpunktniedrigung der Lösung in Bromoform bestimmt.

Gewicht des Lösungsmittels 64.34 g.

Angewandte Substanz	0.2282 g	0.4290 g	0.8068 g	0.9607 g
Depression	0.050	0.095	0.174	0.191
Molekulargewicht	1014	1004	1030	1118

Mittelwert 1041. Berechnet 1150.5.

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

1 g scharf getrocknete und gebeutelte β -Glucose, die noch nach Pyridin roch, wurde zu einer auf 0° abgekühlten Mischung von 10.6 g Tricarbomethoxy-galloylchlorid, in 15 ccm trockenem Chloroform gelöst, und 3.8 g trockenem, frisch destilliertem Chinolin gegeben und bei 0° geschüttelt. Nach 30 Minuten war klare Lösung eingetreten. Diese wurde nach 15-stündigem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur mit trockenem Methylalkohol bis zur Trübung versetzt und unter starkem Rühren in dünnem Strahl in 150 ccm trockenem Methylalkohol eingegossen. Der flockige, bald zusammenbackende Niederschlag verwandelte sich bei 2-maligem Verreiben mit je 30 ccm Methylalkohol in ein feines Pulver. Ausbeute 7.5 g. Nach dem Absaugen und Waschen mit Äther zeigte es noch den Geruch des Pyridins. Es wurde deshalb mit 50 ccm Chloroform aufgenommen, 3-mal mit je 15 ccm 10-prozentiger Schwefelsäure ausgeschüttelt und 2-mal

¹⁾ B. 46, 1136 [1913].

mit Wasser gewaschen. Nach dem Eingießen in viel Petroläther war es ganz frei von Pyridin, Chinolin und Chlor.

Die Substanz ist schwer löslich in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, leicht löslich in Essigäther, Aceton, Benzol, Acetylentetrachlorid.

0.1389 g Sbst. (bei 78° und 0.8 mm Druck getrocknet): 0.2394 g CO₂, 0.0431 g H₂O.

C₇₁H₆₂O₅₆ (1810.5). Ber. C 47.06, H 3.45.

C₅₈H₅₂O₄₆ (1484.4). » » 46.89, » 3.53.

Gef. » 47.01, » 3.47.

Drehung in Acetylentetrachlorid:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+0.43^\circ \cdot 3.7877}{1.1582 \cdot 0.1688} = +6.10^\circ.$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{0.47^\circ \cdot 3.4016}{1.1580 \cdot 0.1662} = +6.09^\circ.$$

Das Drehungsvermögen war also hier viel schwächer als bei der isomeren, aus α -Glucose dargestellten Substanz ($[\alpha]_D + 34.3^\circ$ in Acetylentetrachlorid¹⁾).

Die Verseifung zur Galloyl-glucose wurde genau so wie bei der α -Verbindung²⁾ ausgeführt und direkt von dem Rohprodukt nach dem Trocknen bei 100° und 15 mm das Drehungsvermögen in wäßriger Lösung bestimmt.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0.60^\circ \cdot 3.4730}{1.1005 \cdot 0.0862} = +24.05^\circ.$$

Zur Reinigung diente nun die Essigäther-Methode.

0.1237 g Sbst. (bei 100° und 15 mm über P₂O₅ getrocknet): 0.2370 g CO₂, 0.0432 g H₂O.

C₄₁H₃₂O₂₆ (940.26). Ber. C 52.33, H 3.43.

Gef. » 52.25, » 3.91.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+1.07^\circ \cdot 2.2367}{1.1008 \cdot 0.079} = +29.98^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Da die früher aus α -Glucose bereiteten Präparate +31.4 und 35.7 zeigten, da ferner für die Lösungen in Aceton eine ähnliche Übereinstimmung der Drehung vorhanden war, da endlich auch in den äußeren Eigenschaften kein Unterschied bemerkbar war, so bleibt nichts anderes übrig, als die Galloyl-glucosen aus α - und β -Glucose im wesentlichen für identisch zu halten, während die Carbomethoxyverbindungen durch das Drehungsvermögen als verschieden gekennzeichnet sind.

Vor kurzem hat Leo F. Iljin³⁾ die interessante Beobachtung mitgeteilt, daß aus Handelstannin durch partielle Fällung mit Blei- oder Zinkacetat zwei verschiedene Präparate hergestellt werden können,

¹⁾ B. 45, 926 [1912].

²⁾ B. 45, 929 [1912].

³⁾ B. 47, 985 [1914].

von denen das eine eine sehr viel größere Rechtsdrehung (bis $+137.8^\circ$) als das bisher bekannte, höchstdrehende Tanninpräparat zeigt. Obschon das Drehungsvermögen des Tannins in der wäßrigen, kolloidalen Lösung sehr von der Konzentration und wahrscheinlich auch dem Grade der Dispersion abhängt¹⁾ und deshalb kein unzweideutiges Kennzeichen für den Grad der Reinheit ist, so scheint uns doch der Schluß des Hrn. Iljin, daß das käufliche Tannin ein Gemisch sei, durchaus berechtigt zu sein. Auch wir haben das Tannin des Handels oder auch das ausschließlich aus chinesischen Zackengallen bereitete Präparat, selbst nach der Reinigung durch die Essigäther-Methode, niemals für einen chemisch einheitlichen Stoff erklärt, sondern öfters auf die Möglichkeit hingewiesen, daß es ein Gemenge sei. Selbst für die synthetischen Produkte mußten wir immer betonen, daß sie wahrscheinlich Gemische von Stereoisomeren seien, und die oben angeführten Versuche über das Drehungsvermögen der amorphen und der krystallinischen β -Penta-[trimethyl-galloyl]-glucose haben diese Ansicht bestätigt.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, bemerken wir aber ausdrücklich, daß dadurch die Schlüsse, die wir generell bezüglich der Natur des chinesischen Tannins, sowie der von uns synthetisch dargestellten Körper gezogen haben, nicht wesentlich berührt werden.

An obigen Versuchen haben auch meine Assistenten, die HHrn. Dr. Ernst Pfähler und Dr. Max Bergmann teilgenommen. Während der erste die β -Penta-[tricarbomethoxy-galloyl]-glucose und ihre Verseifung bearbeitete, hat letzterer nicht allein alle Versuche über das türkische Tannin wiederholt, sondern auch die beiden Penta-[trimethyl-galloyl]-glucosen dargestellt und die β -Verbindung krystallisiert erhalten. Ich sage beiden Herren für ihre wertvolle Hilfe besten Dank.

E. Fischer.

¹⁾ Vergl. Navassart, Kolloidchem. Beihette 5, 301 [1914].