

Zusammenfassung. Wasserfreies Mercurifluorid läßt sich erhalten a) durch Erhitzen von Mercuriofluorid im Chlorstrom, b) durch Erhitzen von Mercuriofluorid im Bromstrom, c) durch Erhitzen von Mercuriofluorid für sich allein unter 10 mm Druck auf 450°. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Mercurifluorids, in einigen Fällen auch des Mercuriofluorids, werden mitgeteilt.

169. Emil Fischer und Max Bergmann; Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe. V.¹⁾

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. September 1918.)

Die früher wiederholt ausgesprochene Vermutung, daß das sogenannte »Chinesische Tannin«, welches aus Zackengallen gewonnen wird, als wesentlichen Bestandteil eine Penta-digalloylglucose enthält, konnte bisher experimentell nicht geprüft werden; denn die Synthese eines solchen Stoffes aus Zucker und Digallessäure war an den schlechten Eigenschaften der Carbomethoxyverbindungen gescheitert²⁾. Inzwischen ist es uns gelungen, die Pentacetylverbindungen der *m*- und der *p*-Digallessäure, sowie die dazu gehörigen Chloride als hübsch krystallisierende und, deshalb leicht zu reinigende Stoffe zu gewinnen³⁾. Wir haben nun diese Chloride sowohl mit α - wie mit β -Glucose bei Gegenwart von Chinolin gekuppelt und Substanzen erhalten, die allerdings amorph sind, aber nach der Entstehungsweise und den übrigen Eigenschaften wohl als Penta-(pentacetyl-digalloyl)-glucosen angesehen werden dürfen. Durch vorsichtige Verseifung mit Alkali bei 0° lassen sich daraus alle Acetylgruppen entfernen. Die dabei entstehenden Produkte sind, wie zu erwarten war, ausgesprochene Gerbstoffe der Tanninklasse. Wir haben den Vorgang nur bei der *m*-Verbindung ausführlicher untersucht, weil bei der Verseifung der *p*-Verbindung höchstwahrscheinlich die gleiche Wanderung von Galloylgruppen stattfinden würde, die früher für die Pentacetyl-*p*-digallessäure festgestellt wurde⁴⁾. Die Verbindungen der *m*-Digallessäure mit α - und β Glucose unterscheiden sich namentlich durch das Drehungsvermögen ziemlich stark.

¹⁾ Frühere Abhandlungen: B. 45, 915 und 2709 [1912]; 46, 1116 [1913] und 47, 2485 [1914].

²⁾ E. Fischer, B. 46, 3280 [1913]. ³⁾ B. 51, 45 [1918].

⁴⁾ E. Fischer, M. Bergmann und W. Lipschitz, B. 51, 45 [1918].

So schwer es auch ist, die Zusammensetzung solcher komplizierter amorpher Körper sicher festzustellen, so glauben wir doch aus Analogiegründen annehmen zu dürfen, daß die beiden Präparate in der Hauptmenge aus Penta-(*m*-digalloyl)- α -glucose und Penta-(*m*-digalloyl)- β -glucose bestehen. Wir werden sie dementsprechend später bezeichnen, selbstverständlich mit dem Vorbehalt, daß wir sie nicht als einheitliche Stoffe ansehen. Es ist im Gegenteil ziemlich sicher, daß sie gegenseitig wechselnde Quantitäten des anderen Isomeren enthalten; denn an einfacheren Beispielen konnte nachgewiesen werden, daß die Acylierung der Glucose mit Säurechlorid und Chinolin stets mit einer teilweisen Isomerisation des Zuckers verbunden ist. Wie weit diese geht, hängt ab von der Dauer der Operation und wahrscheinlich auch von der Natur des Säureradikals.

Die eben erwähnte Penta-(*m*-digalloyl)- β -glucose ist nun nach passender Reinigung in der Löslichkeit, in den allgemeinen Eigenschaften der Gerbstoffe, in der Reaktion mit Arsensäurelösung und im Drehungsvermögen der Lösungen mit organischen Solvenzien dem »chinesischen Tannin« außerordentlich ähnlich. Sie gibt auch bei der totalen Hydrolyse mit Schwefelsäure ungefähr das gleiche Mengenverhältnis von Zucker und Gallussäure. Endlich ist ihr durch Diazomethan darstellbares Methylderivat dem Methylotannin recht ähnlich. Nur im Drehungsvermögen der wäßrigen Lösung wurde ein ziemlich großer Unterschied beobachtet. Da es sich hier aber um kolloidale Lösungen handelt, bei denen nicht allein die Dispersität, sondern zugleich auch das Drehungsvermögen durch geringe Einflüsse bekanntlich stark verändert werden können, so genügt der Unterschied wohl nicht, um eine wesentliche Verschiedenheit von künstlichem und natürlichem Präparat zu beweisen und die Richtigkeit der ursprünglichen Hypothese zu widerlegen. Allerdings halten wir auch das Gegenteil, das heißt den Beweis der Hypothese, noch keineswegs für erreicht, und so lange man es, wie bisher, nur mit amorphen Substanzen zu tun hat, scheint diese Aufgabe mit den jetzigen Hilfsmitteln der Wissenschaft auch nicht völlig lösbar zu sein.

Unter dem Namen »Pentagalloyl-glucose« ist früher das Tannin-artige Präparat beschrieben worden, das aus der entsprechenden Carbomethoxyverbindung (Penta-[tricarbomethoxy-galloyl]-glucose) durch Verseifung mit Alkali gewonnen war. Auffallenderweise hatten aber die beiden isomeren Carbomethoxy-galloylderivate der α - und β Glucose unter diesen Bedingungen eine Galloyl-glucose von fast gleichem Drehungsvermögen und auch sonst gleichen Eigenschaften geliefert. Dieses Resultat ist früher ausführlich diskutiert¹⁾

¹⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 47, 2488 [1914].

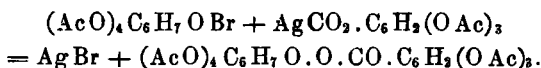
und auf zwei Möglichkeiten hingewiesen worden: Entweder Isomerisierung durch die Wirkung des Alkalis oder Abspaltung einer Galloylgruppe an derjenigen Stelle des Glucose-Moleküls, durch welche die Isomerie von α - und β -Glucose bedingt ist. Wir haben jetzt die Erscheinung bei den entsprechenden Acetylverbindungen, also den beiden Penta-(triacetyl-galloyl)-glucosen studiert. Als ihre Verseifung nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern bei 0° durchgeführt wurde, unterschieden sich die Präparate schon recht deutlich durch das Drehungsvermögen. Noch besser gestaltete sich das Resultat, als an Stelle von freiem Alkali sein Acetat bei höherer Temperatur zur Anwendung kam. Dadurch wird ebenfalls eine vollständige Ablösung der Acetyls erreicht, aber aus α - und β -Glucosederivat entstehen verschiedene Galloyl-glucosen, die im Drehungsvermögen stark differieren, und in denen wir deshalb glauben, als Hauptprodukte die beiden Pentagalloyl-derivate der α - und β -Glucose annehmen zu dürfen.

Um diesen Schluß weiter zu prüfen, haben wir noch die Verbindungen der Acetyl-*p*-oxybenzoesäure mit den beiden Glucosen in der üblichen Weise dargestellt und ihre Verseifung mit Alkali untersucht. Die rohen Penta-(acetyl-*p*-oxybenzoyl)-glucosen sind amorphe Stoffe und offenbar Gemische, denn bei der α -Verbindung gelang uns die Krystallisation, und das Präparat zeigte ein erheblich größeres Drehungsvermögen, als die amorphe Masse. Die Verseifung mit Alkali bei 0° geht bei diesen Acetylkörpern offenbar ziemlich glatt vonstatten, ohne Abspaltung von Oxybenzoesäure und ohne wesentliche Isomerisation; denn die aus dem krystallisierten Acetyl-derivat gewonnene Penta-[*p*-oxybenzoyl]- α -glucose zeigte nicht allein bei der Elementaranalyse die der Pentaverbindung genau entsprechende Zusammensetzung, sondern gab auch bei der Reacetylierung wieder in sehr guter Ausbeute die reine Penta-[acetyl *p*-oxybenzoyl]- α -glucose. Dieses Resultat ist ganz eindeutig und macht es sehr wahrscheinlich, daß auch die oben erwähnten, mit Alkaliacetat erhaltenen Galloyl-glucosen in der Hauptmenge wirklich die Pentaverbindungen sind.

Nach den allgemeinen Methoden der teilweisen Acylierung des Traubenzuckers wurden früher mit Benutzung seiner Aceton-Verbindungen eine Trigalloyl- und eine Monogalloyl-glucose dargestellt¹⁾. Auf ganz anderem Wege haben wir jetzt eine zweite Monogalloyl-glucose bereitet, die leicht krystallisiert und auch andere bemerkens-

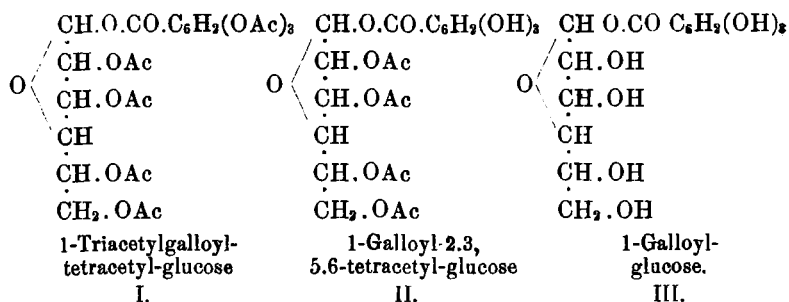
¹⁾ E. Fischer und M. Bergmann, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. z. Berlin 1916, 570 und B. 51, 298 [1918].

werte Eigenschaften hat. Ihre Heptacetylverbindung entsteht aus Acetobromglucose und dem Silbersalz der Triacetyl-gallussäure nach folgender Gleichung:



Noch leichter wird sie aus Tetracetyl-glucose und dem Chlorid der Triacetyl-gallussäure bei Gegenwart von Chinolin erhalten. Das erste Verfahren haben schon G. Zemplén und E. D. László zur Darstellung der entsprechenden Benzoyl-tetracetyl-glucose benutzt und auch auf die Salicylsäure ausgedehnt¹⁾. Wir sind aber einen Schritt weiter gegangen und haben die Bedingungen ermittelt, unter denen durch Verseifung sämtliche Acetylgruppen entfernt werden können, ohne daß die Galloylgruppe vom Zucker abgespalten wird.

Für die Isolierung der so entstehenden Galloyl-glucose hat das unlösliche Bleisalz gute Dienste geleistet. Wir haben uns ferner überzeugt, daß die neue Galloyl-glucose durch Reacetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin in die ursprüngliche Acetylverbindung zurückverwandelt wird. Damit ist der Beweis geliefert, daß bei der teilweisen Verseifung keine Verschiebung der Galloylgruppe stattfindet. Diese Beobachtungen genügen, um die Struktur der neuen Galloyl-glucose abzuleiten. Der Heptacetylverbindung kann man ohne Bedenken die Formel I geben, und für die Galloyl-glucose folgt daraus die Formel III:



Die Abspaltung der 7 Acetylene erfolgt übrigens sukzessive, und es ist uns gelungen, 2 Zwischenprodukte zu isolieren. Das eine wurde nicht ganz rein erhalten; es ist aber in der Hauptmenge eine Galloyl-tetracetyl-glucose, der wohl Formel II zukommt, da erfahrungsgemäß von der Gallussäure die Acetylene viel leichter abgespalten werden als von dem Zucker. Das zweite Zwischenprodukt

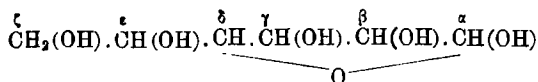
¹⁾ B. 48, 915 [1915]; vgl. auch P. Karrer, B. 50, 833 [1917].

ist eine Galloyl-monoacetyl-glucose, bei der die Stellung des Acetyls am Zucker noch unbekannt ist.

Die Synthese der neuen Galloyl-glucose entspricht der Bereitung der β -Alkyl-glucoside aus Acetobromglucose und Alkoholen oder Phenolen. Es war deshalb von vornherein wahrscheinlich, daß auch die Galloylverbindung der β -Reihe angehört. Dafür spricht in der Tat das optische Verhalten, denn sie dreht ziemlich stark nach links. Ferner wird sie von Emulsin unter ähnlichen Bedingungen wie die Alkyl-glucoside hydrolysiert, und wenn man die entstehende Gallussäure durch Zusatz von Calciumcarbonat neutralisiert, so wird die Spaltung sogar fast quantitativ. Mancher wird geneigt sein, darin eine vollkommene Analogie mit der enzymatischen Spaltung der gewöhnlichen Glucoside zu sehen. Da aber das Emulsin ein Gemisch verschiedener Enzyme ist, so besteht noch die Möglichkeit, daß die Abspaltung des Galloyls von einem besonderen Enzym, etwa einer Esterase, bewirkt wird. Die Entscheidung der Frage, welches Enzym die Hydrolyse der 1-Galloyl-glucose verursacht, erfordert eine besondere Untersuchung, die wir bisher nicht unternehmen konnten.

Die neue Galloyl-glucose ist das erste Monoacylderivat des Traubenzuckers, dessen Struktur feststeht, und kann deshalb einen systematischen Namen erhalten. Man könnte es Galloyl- β -glucosid nennen und dadurch von allen isomeren Monogalloyl-glucosen unterscheiden. Wir ziehen es aber vor, den Namen Galloyl-glucose bezw. Glucosegalloolat beizubehalten und die Stellung der Galloylgruppe durch die Zahl 1 anzuzeigen. Wir werden also in Zukunft die Substanz mit 1-Galloyl- β -glucose (β -Glucose-1-gallool) bezeichnen¹⁾.

¹⁾ Der Notwendigkeit, bei Glucose-Derivaten die einzelnen Kohlenstoffatome der Glucose zu unterscheiden, haben schon Irvine und seine Mitarbeiter (Soc. 103, 564 [1913]) bei den Methylderivaten Rechnung getragen und als Indices die griechischen Buchstaben in folgender Weise:

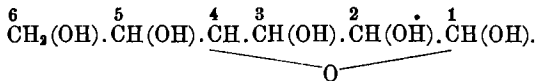


benutzt. Da aber dieselben Buchstaben zur Unterscheidung der stereoisomeren Glucosen und Glucoside längst in Gebrauch sind, so entstehen Namen wie β, γ -Dimethyl- α -glucose, die mißverständlich sind. Hr. Irvine hat selbst auf diesen Übelstand hingewiesen und in einer kurzen Notiz über »The nomenclature of sugar derivatives« (Proc. Chem. Soc. 29, 69 [1913]) den Vorschlag gemacht, die Kohlenstoffatome des Zuckers durch die Zahlen 1—6 zu unterscheiden. Er verzichtete aber auf die praktische Anwendung dieses Vorschlages; denn in all seinen Abhandlungen über die Methyl-glucosen ist die Stellung der Methylgruppe immer durch griechische Buchstaben bezeichnet.

Bei der älteren Galloyl-glucose, die wir vorläufig durch (I) markieren, ist die Struktur schwerer zu beurteilen, weil die Struktur der Diaceton-glucose, aus der sie bereitet wird, auch noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt wurde. Allerdings hat Irvine für die entsprechende Methyl-glucose die 6-Stellung des Methyls wahrscheinlich gemacht. Aber die Übertragung dieser Ansicht auf die Galloylverbindung scheint uns nicht ohne weiteres zulässig zu sein, da eine Verschiebung des Acyls bei den verschiedenen Operationen der Synthese nicht ausgeschlossen ist. Wir halten deshalb noch eine besondere Untersuchung über diesen Punkt für notwendig.

Die Strukturformel, die wir der 1-Galloyl-glucose beilegen, wurde schon von Hrn. Feist¹⁾ für eine Substanz in Anspruch genommen, die er aus dem türkischen Tannin erhalten haben will, deren Existenz aber nach den Erfahrungen von E. Fischer und K. Freudenberg recht zweifelhaft geworden ist²⁾. Wir können jetzt sagen, daß die Meinung von Feist über die Konstitution seiner angeblichen kristallisierten Verbindung von Glucose und Gallussäure sicherlich unrichtig ist; denn unser synthetisches Produkt hat, ganz abgesehen von dem total verschiedenen Drehungsvermögen, auch ganz andere Löslichkeiten als das Feistsche Präparat, und ist vor allem von jenem

Wahrscheinlich ist das geschehen zu Gunsten des allgemeinen Grundsatzes, daß bei offenen Ketten nicht die Zahlen, sondern nur die griechischen Buchstaben zur Bezeichnung von Strukturisomerie angewandt werden sollen. Auch wir sind der Ansicht, daß man diesem Grundsatz möglichst folgen sollte. Aber das darf nicht soweit gehen, daß zweideutige Namen entstehen wie bei den oben erwähnten methylierten Glucosen. Da man nun die eingebürgerten Namen α - und β -Glucose, α -, β - und γ -Glucosid vorläufig nicht ändern kann, ohne die größte Verwirrung herbeizuführen, so ziehen wir eine gewisse Inkonsistenz der Nomenklatur bei den Zuckerderivaten vor und werden deshalb die Acylderivate bezeichnen nach dem Schema:



Wir haben geglaubt, diese Nomenklaturfrage mit Hrn. Paul Jacobson, der durch die Redaktion des Beilsteinschen Handbuchs wohl den besten Überblick über die organische Chemie und die Bedürfnisse ihrer Nomenklatur hat, besprechen zu sollen. Auch er ist der Ansicht, daß in der Zuckergruppe die Bezeichnung der Kohlenstoffatome mit Zahlen als das kleinere Übel gelten müsse, solange man die griechischen Buchstaben für die Bezeichnung der stereoisomeren Zucker nicht entbehren kann.

¹⁾ Ar. 251, 468 [1913].

²⁾ B. 47, 2485 [1914].

durch den außerordentlich leichten Zerfall in die Komponenten ausgezeichnet.

Dagegen zeigte unser Präparat in Zersetzungspunkt, Löslichkeitsverhältnissen, Art der Krystallisation, Eisenchlorid-Färbung, Geschmack, Nichtfällbarkeit durch Gelatine die größte Ähnlichkeit mit dem interessanten Glucogallin, das E. Gilson 1902 aus dem chinesischen Rhabarber isoliert und genau beschrieben hat¹⁾. Es ist in der Tat mit unserem synthetischen Körper identisch. Da der Entdecker genaue Angaben über die von Stöber bestimmte Krystallform machte, so haben wir zunächst Hrn. Paul v. Groth in München unser Präparat geschickt und ihn gebeten, dasselbe krystallographisch zu untersuchen.

Hr. v. Groth hatte die Güte, uns mitzuteilen, daß die von Hrn. Dr. L. Weber auf seine Veranlassung ausgeführten Messungen in der Tat bei dem synthetischen Körper dieselbe Krystallform wie bei dem Glucogallin²⁾ ergeben haben. Die genauen Angaben, die wir ihm verdanken, sind später bei der Einzelbeschreibung der 1-Galloyl-glucose angeführt. Schließlich war es uns auch noch möglich, einen direkten Vergleich beider Stoffe auszuführen. Denn Hr. Dr. J. J. Ph. Valetton, Professor der Chemie an der Universität Gent, war so liebenswürdig, uns eine Probe des Originalpräparates des in Gent verstorbenen Hrn. Prof. E. Gilson zur Verfügung zu stellen, wofür wir ihm auch hier besten Dank sagen. Auch hierbei hat sich die völlige Gleichheit beider Stoffe ergeben.

Der durch die Synthese gelieferte Beweis, daß das natürliche Glucogallin eine 1-Acyl-glucose ist, verdient in mancher Beziehung Interesse; denn derartige natürliche Stoffe waren bisher mit Sicherheit nicht bekannt. Die natürlichen Tannine enthalten zwar auch eine ähnliche Gruppe, sind aber zugleich mehrfach acylierte Derivate des Zuckers.

Das Verfahren, durch welches die 1-Galloyl-glucose aus ihrer Heptacetylverbindung gewonnen wurde, wird sich voraussichtlich auch auf die Benzoyl-tetracetyl-glucose und ähnliche Stoffe anwenden lassen. Wir beabsichtigen, selbst diese Verallgemeinerung der Methode auszuarbeiten; denn die 1-Monoacyl-derivate des Traubenzuckers, die den typischen Alkyl-glucosiden so ähnlich konstituiert sind, dürften in der Natur nicht selten vorkommen und deshalb mehr als ihre Isomeren das Interesse der Biologen verdienen. Wir haben für den Zweck bereits die Benzoyl- und die Acetylsalicoyl-Verbindung aus der

¹⁾ E. Gilson, Bull. Acad. roy. méd. de Belgique [4] 16, 827 [1902]; C. r. 136, 385 [1903].

²⁾ Bull. Acad. roy. méd. de Belgique [4] 16, 842 [1902].

Tetracetyl-glucose durch Behandlung mit Benzoylchlorid bezw. Acetylsalicylchlorid und Chinolin bereitet. Durch vorsichtige Verseifung werden sich daraus voraussichtlich die 1-Benzoyl- und 1-Salicyl-glucose bereiten lassen.

Penta-(digalloyl)-glucosen.

Chlorid der Pentacetyl-*m*-digallussäure. Übergießt man 10 g scharf getrocknete, gepulverte Pentacetyl-*m*-digallussäure¹⁾ mit 50 ccm reinem, trockenem Chloroform und fügt dazu 5 g rasch gepulvertes Phosphorpentachlorid, so geht die Säure beim Umschütteln schnell unter geringer Selbsterwärmung in Lösung. Diese wird noch 1 Stde. unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann von geringen Mengen ungelösten Pentachlorids abgossen und unter vermindertem Druck aus einem Bade von 40—45° verdampft. Dabei bleibt eine farblose, harte Krystallmasse. Zur Reinigung wird sie in der 20—25-fachen Menge kochendem, trockenem Benzol gelöst, aus dem sie beim Abkühlen und Reiben rasch wieder krystallisiert. Ausbeute nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank 9.7 g oder 94 % der Theorie.

Zur Analyse wurde bei 100° und 5 mm getrocknet, wobei nur geringer Gewichtsverlust eintrat.

0.1527 g Subst.: 0.2912 g CO₂, 0.0481 g H₂O. — 0.3200 g Subst.: 0.0856 g AgCl. — 0.2627 g Subst. (anderer Darstellung): 0.0686 g AgCl. — 0.2866 g Subst. (anderer Darstellung): 0.0721 g AgCl.

C₂₄H₁₉O₁₃Cl (550.74). Ber. C 52.31, H 3.48, Cl 6.44.

Gef. » 52.01, » 3.52, » 6.61, 6.46, 6.22.

Der Chlorid schmilzt bei 180° (korr.), nachdem kurz vorher Sinterung eingetreten ist. Es bildet meist 6-seitige Platten oder derbere, flächenreiche Formen. Ziemlich leicht löslich in warmem Chloroform, recht schwer in kaltem Benzol und fast gar nicht in Petroläther.

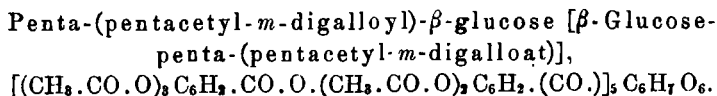
Um das Chlorid sicher als Abkömmling der Pentacetyl-*m*-digallussäure zu kennzeichnen, haben wir es in den schon bekannten Methyl-ester verwandelt:

1 g des Chlorids wurde in 10 ccm warmem, trockenem Chloroform gelöst und zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Flüssigkeit 10 ccm trockner Methylalkohol und 0.3 g Chinolin gegeben. Als nach 3 Stdn. unter vermindertem Druck verdampft wurde, erstarrte der Rückstand bald krystallinisch. Er wurde mit 10 ccm Methylalkohol verrieben und dann durch Lösen in Aceton und Fällen mit wenig Wasser gereinigt. Ausbeute 0.85 g oder 87 % der Theorie. Das Präparat schmolz ebenso wie der aus Pentacetyl-*m*-digallus-

¹⁾ B. 51, 62 [1918].

säure mit Diazomethan erhaltene Ester¹⁾ bei 167—168° (korr.), und einen ähnlichen Punkt fanden wir für das Gemisch beider Präparate.

Wenn man bei der Darstellung des Esters aus dem Chlorid kein Chinolin anwendet, so erhält man ein etwas unreineres Präparat, dessen Schmelzpunkt mehrere Grad zu niedrig ist, wahrscheinlich weil die freiwerdende Salzsäure sekundäre Veränderungen hervorruft.



Ein Gemisch von 1.25 g scharf getrockneter und fein gepulverter β -Glucose und 20.6 g Pentacetyl-*m*-digalloylchlorid (5.4 Mol.) wurden mit 25 ccm reinem, trockenem Chloroform und 6.5 g trockenem Chinolin bei 10—15° auf der Maschine geschüttelt. Nach 24 Stdn. war der größte Teil gelöst und nach einem weiteren Tag der Zucker bis auf Spuren verschwunden. Nachdem die Lösung noch weitere 2 Tage gestanden hatte, wurde mit Chloroform verdünnt, durch Schütteln mit stark verdünnter Schwefelsäure das Chinolin entfernt, dann wiederholt mit Wasser gewaschen und das Chloroform unter vermindertem Druck abdestilliert. Die zurückbleibende farblose, blättrig-spröde Masse wurde viermal in 50 ccm warmem Chloroform gelöst und durch Eingießen in 250 ccm stark gekühlten Methylalkohol wieder abgeschieden. Die völlig farblose, flockige Masse wurde sofort im Vakuumexsiccator und dann bei 100° und 2 mm getrocknet. Sie bildet ein lockeres Pulver, das beim Reiben stark elektrisch wird. Ausbeute 16.7 g oder 87 % der Theorie.

0.1559 g Sbst.: 0.3136 g CO₂, 0.0535 g H₂O.

C₁₂₆H₁₀₂O₇₁ (2751.45). Ber. C 54.98, H 3.74.

Gef. > 54.86, > 3.84.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{+0.53^\circ \times 6.5861}{2 \times 1.591 \times 0.2892} = +3.79^\circ \text{ (in Acetyltetrachlorid).}$$

Ein anderes Präparat zeigte:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = \frac{+0.34^\circ \times 7.2210}{2 \times 1.595 \times 0.2965} = +2.60^\circ \text{ (in Acetyltetrachlorid).}$$

Für die Bestimmung der Acetylgruppen haben wir das folgende Verfahren angewandt, das für acetylierte Tannine nach unseren Erfahrungen empfohlen werden kann.

0.4431 g wurden in 50 ccm reinem Aceton gelöst und im Wasserstoffstrom unter Umschütteln bei 20° erst mit 25 ccm *n*-Natronlauge und nach einigen Minuten mit 60 ccm Wasser versetzt. Zum Schluß war eine klare gelbrote Lösung entstanden. Sie wurde noch 1 Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann mit Phosphorsäure stark angesäuert und nun die wäßrige

¹⁾ Vergl. B. 51, 63 [1918].

Flüssigkeit in einem rasch wirkenden Extraktionsapparat erschöpfend mit reinem Äther extrahiert. Die ätherische Flüssigkeit wurde unter Zusatz von 200 ccm Wasser aus einem Bade, das zum Schluß auf 140° erhitzt war, destilliert und diese Operation noch 2—3-mal nach Zugabe von 150 ccm Wasser wiederholt, bis keine Säure mehr überging. Selbstverständlich haben wir uns überzeugt, daß das verwendete Aceton und der Äther unter denselben Bedingungen kein saures Destillat gaben. Zur Neutralisation des gesamten Destillates waren 40.86 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge nötig. Das entspricht 39.19% Acetyl, während sich 39.1% Acetyl für $C_{75}H_{27}O_{46}(C_2H_5O)_{25}$ (2751.45) berechnen.

Die Penta (pentacetyl-digalloyl)- β -glucose ist leicht löslich in Chloroform, Essigäther und Aceton, ziemlich schwer selbst in warmem Benzol und besonders in Alkohol und Methylalkohol. Die Acetonlösung gibt mit Eisenchlorid keine bemerkenswerte Färbung.

Penta-(pentacetyl-*p*-digalloyl)- β -glucose: In ähnlicher Weise haben wir das Chlorid der Pentacetyl-*p*-digallussäure mit β -Glucose gekuppelt und das Reaktionsprodukt nach Entfernung des Chinolins durch viermalige Fällung der Chloroformlösung mittels Methylalkohols gereinigt. Ausbeute 95% der Theorie.

0.2054 g Sbst. (bei 100° und 2 mm getr.): 0.4114 g CO₂, 0.0702 g H₂O.
Gef. C 54.63, H 3.82.

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{+0.11^\circ \times 2.2719}{1 \times 1.586 \times 0.1021} = +1.54^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Die Verbindung zeigt in der Löslichkeit und den übrigen Eigenschaften so große Ähnlichkeit mit dem zuvor beschriebenen Derivat der *m*-Digallussäure, daß eine analytische Unterscheidung kaum möglich ist. Auf ihre Verschiedenheit schließen wir nur aus der Synthese.

Penta-(*m*-digalloyl)- β -glucose [β -Glucose-penta-(*m*-digalloat)].

Die Lösung von 5 g getrocknetem Acetylkörper in 45 ccm Aceton wurde auf 0° abgekühlt und bei dieser Temperatur im Wasserstoffstrom unter dauerndem Umschütteln im Lauf einer Viertelstunde 72 ccm *n*-Natronlauge (40 Mol.)⁷ zutropft. Dabei entstand nach vorübergehender Entmischung eine klare, gelbrote oder rote Lösung, die schließlich noch mit 20 ccm Wasser versetzt und dann 3 Stunden bei 0° aufbewahrt wurde. Die nun mit verdünnter Schwefelsäure übersättigte und dadurch fast völlig entfärbte Flüssigkeit wurde 3—4-mal mit je 50 ccm Essigäther ausgeschüttelt, die vereinigten Auszüge zweimal mit je 5 ccm Wasser gewaschen und der Essigäther unter vermindertem Druck verdampft. Dabei blieb ein honigartiger Sirup, der sich bald in eine schwach gelbbraune, spröde, blaisige Masse verwandelte.

Sie wurde über das Kaliumsalz gereinigt. Dafür lösten wir in 100 ccm absolutem Alkohol und gaben dazu 25—30 ccm einer 20-proz. alkoholischen Lösung von Kaliumacetat. Der ausfallende dicke, kaum gefärbte Niederschlag ließ sich gut absaugen. Er wurde nochmals mit 50 ccm Alkohol verrieben und scharf abgesaugt, dann mit 15 ccm Wasser verrieben, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und der in Freiheit gesetzte Gerbstoff mehrmals mit Essigäther ausgezogen. Nachdem die Essigätherlösung (100—120 ccm) filtriert und 3-mal sorgfältig mit je 5 ccm Wasser gewaschen war, wurde sie unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand zur Entfernung von etwas Essigsäure mehrmals in warmem Wasser gelöst und wieder unter vermindertem Druck verdampft. Der so gewonnene Gerbstoff war wieder eine schwach braune, ganz amorphe spröde Masse. Ausbeute etwa 2.5 g oder 80 % der Theorie.

Durch eine besondere Untersuchung haben wir uns überzeugt, daß die Acetylgruppen völlig entfernt waren; denn die Menge von Säure, die nach dem früher beschriebenen Verfahren der Acetylbestimmung in dem Präparat gefunden wurde, war äußerst gering. Sie entsprach $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{9}$ Molekül Essigsäure, berechnet auf das hohe Molekül des Gerbstoffs.

Zur Analyse wurde bei 110° und 1 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1913 g Sbst.: 0.3761 g CO₂, 0.0568 g H₂O. — 0.1565 g Sbst. (anderes Präparat): 0.3085 g CO₂, 0.0455 g H₂O.

C₇₆H₅₂O₄₆ (1700.8). Ber. C 53.65, H 3.08.
Gef. » 53.62, 53.76, » 3.32, 3.25.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+1.42^\circ \times 1.2660}{1 \times 0.830 \times 0.1198} = +18.08^\circ \text{ (in Alkohol),}$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+1.42^\circ \times 1.3895}{1 \times 0.841 \times 0.1405} = +16.7^\circ \text{ (in Aceton).}$$

Ein anderes Präparat ergab:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+1.43^\circ \times 1.6452}{1 \times 0.833 \times 0.1621} = +17.4^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

In verdünnterer Lösung war:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0.33^\circ \times 2.9886}{1 \times 0.790 \times 0.0699} = +17.9^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Nach 24 Stunden war die Drehung auf $[\alpha]_D^{16} = 18.4^\circ$ gestiegen.

Das Präparat ist in physikalischer Beziehung nicht einheitlich, denn es enthält einen in kaltem Wasser recht schwer löslichen Teil, den wir auf folgende Weise entfernt haben:

0.5 g wurden in 50 ccm Wasser bei 40—50° gelöst und langsam abgekühlt. Bei 27° begann eine leichte Trübung, die bei etwa 22°

stark wurde. Bei 18° wurde filtriert und so lange durch ein und dasselbe Faltenfilter gegossen, bis ein ganz klares Filtrat erhalten wurde. Es wurde dann unter vermindertem Druck, zuletzt im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd, verdampft. Erhalten 0.35 g.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+ 1.19^\circ \times 0.7800}{1 \times 0.835 \times 0.0744} = + 14.9^\circ \text{ (in Alkohol, ca. 10-proz. Lösung),}$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0.30^\circ \times 2.0519}{1 \times 0.800 \times 0.0552} = + 13.9^\circ \text{ (in Alkohol, ca. 3-proz. Lösung),}$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0.57^\circ \times 0.9450}{0.5 \times 0.845 \times 0.0975} = + 13.1^\circ \text{ (in Aceton).}$$

Wie man sieht, ist das Drehungsvermögen bei Anwendung organischer Lösungsmittel durch die Reinigung etwas verändert worden. Dagegen gleicht jetzt das Präparat bezüglich der Löslichkeit in kaltem Wasser dem chinesischen Tannin viel mehr, und man kann auch damit ohne Schwierigkeit eine optische Untersuchung in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ausführen. Diese ergab:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0.44^\circ \times 2.3021}{1 \times 1.003 \times 0.0239} = + 42.3^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Zum Vergleich inbezug auf das Drehungsvermögen haben wir ein natürliches Tannin herangezogen, das aus der Gerbsäure Marke »Kahlbaum« durch Reinigung nach der Essigäther-Methode bereitet war. Wir fanden dafür $[\alpha]_D^{22} = + 12.9^\circ$ (in Aceton) und $[\alpha]_D^{20} = + 17.6^\circ$ (in Alkohol).

Für ein natürliches Tannin, das von der Firma E. Merck bezogen und nach der Essigäther-Methode gereinigt war, fanden E. Fischer und Freudenberg $[\alpha]_D^{20} = + 18.4^\circ$ (in Alkohol). Auch dieser Wert ist der oben für das künstliche Präparat, namentlich vor der Reinigung durch Abkühlen der wäßrigen Lösung, gegebenen Zahl sehr ähnlich.

Im übrigen ist die Penta-digalloyl- β -glucose von dem chinesischen Tannin kaum zu unterscheiden. Je nach der Art der Abscheidung bildet sie ein schwach hellbraunes, lockeres, ganz amorphes Pulver oder eine kompaktere, honiggelbbraune, spröde Masse. Der Geschmack der wäßrigen Lösung ist kräftig bitter und adstringierend. Die Färbung mit Eisenchlorid und der dicke Niederschlag beim Zusammenbringen mit Leimlösung, ferner die milchigen Fällungen mit wäßrigen Lösungen von Pyridin, von Brucin-, Chinin- und Chinolinacetat gleichen praktisch ganz den Reaktionen des Naturproduktes.

Versetzt man eine 10-proz. Lösung der Penta-digalloyl- β -glucose in absolutem Alkohol mit dem gleichen Volumen einer 10-proz. alkoholischen Arsensäurelösung, so erstarrt das Gemisch nach wenigen

Minuten zu einer dicken, klaren Gallerte. Dieselbe Erscheinung tritt augenblicklich oder nach wenigen Sekunden ein, wenn eine 20- bzw. 15-proz. Lösung des Gerbstoffs zur Anwendung kommt, während sie bei der 7—8-proz. Lösung erst nach einigen Stunden erfolgt. Der synthetische Gerbstoff zeigt mithin die Reaktion fast ebenso stark, wie das natürliche Tannin, dessen 10-proz. Lösung auch fast augenblicklich gerinnt nach dem Mischen mit dem gleichen Volumen Arsen-säure, während seine 6-proz. Lösung nach 6—7 Minuten die Gallertbildung zeigt.

Schließlich haben wir die Penta-digalloyl-glucose mit 5-proz. Schwefelsäure auf die mehrfach¹⁾ beschriebene Weise hydrolysiert. Zum Vergleich führen wir in der untenstehenden Tabelle die Mengen der gefundenen Spaltprodukte neben den Werten auf, die früher für Gerbsäure »Kahlbaum«²⁾, Tannin Merck³⁾ und ein anderes Tanninpräparat aus chinesischen Zackengallen⁴⁾ erhalten waren.

Benutztes Material	Dauer des Erhitzens mit der 10-fachen Menge Schwefelsäure Std.	Gallussäure, wasserfrei %	Glucose in Prozenten				Summe %
			Polarimetrisch	Titrimetrisch	Gravimetrisch	Durchschnitt	
Penta-(<i>m</i> -digalloyl)- β -glucose	72	93.5	7.2	7.8	9.2	8.1	101.6
Gerbsäure »Kahlbaum«	72	93.7	7.3	7.5	9.0	7.9	103.1
Tannin »Merck«	72	94	5.3	7.4	8.3	7.0	102.0
Dasselbe, nach der Essig- äther-Methode gereinigt		93.6	5.9	6.0	8.4	6.8	100.4
Tannin aus chinesischen Zackengallen	72	—	7.5	7.4	8.2	7.7	—

Wie man sieht, ergibt das synthetische Präparat bei der Hydrolyse annähernd dieselben Mengen von Glucose und Gallussäure, wie das chinesische Tannin.

¹⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 922 [1912]; 47, 2495 [1914]; E. Fischer und M. Bergmann, B. 51, 316 [1918].

²⁾ B. 45, 925 [1912]. ³⁾ Ebenda. ⁴⁾ B. 47, 2495 [1914].

Methylierung der Penta-(*m*-digalloyl)- β -glucose.

2 g wurden in 40 ccm trockenem Aceton gelöst, mit einem Überschuß einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt und 2—3 Stdn. aufbewahrt, bis eine verdampfte Probe mit Eisenchlorid in acetonischer Lösung keine Färbung mehr gab. Dann wurde unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der kaum gefärbte blasige Rückstand mit 7 ccm Aceton aufgenommen, mit Methylalkohol bis zur Trübung versetzt und unter Umschütteln in 100 ccm stark g-kühlten Methylalkohol eingegossen. Hierbei fiel der größte Teil des Methylderivats in farblosen Flocken aus. Ausbeute 1.55 g. Weitere 0.3 g wurden aus der Mutterlauge durch Zusatz von viel Wasser erhalten.

0.1453 g Sbst. (bei 100° und 11 mm getr.): 0.3145 g CO₂, 0.0652 g H₂O
Gef. C 59.03, H 5.02.

Für eine Penta-(pentamethyl-digalloyl)-glucose (2050.82) berechnen sich 59.10 % C und 5.01 % H; für das methylierte Tannin aus chinesischen Zackengallen waren früher¹⁾ 58.62 % C und 4.88 % H gefunden, während Herzig und Tscherne²⁾ für ihr Methylo-tannin 58.59—59.13 % C und 5.06—5.34 % H feststellten.

Die optische Untersuchung unseres synthetischen Präparats ergab:

in Benzol $[\alpha]_D^{17} = +13.5^\circ$ (8-proz. Lösung),

in Pyridin $[\alpha]_D^{18} = +19.1^\circ$ (10-proz. Lösung),

in Acetylentetrachlorid $[\alpha]_D^{18} = +17.2^\circ$ (6 proz. Lösung).

Unter analogen Bedingungen war früher³⁾ gefunden für:

	in Benzol	in Pyridin	in Acetylen- tetrachlorid
Methylo-tannin, Rohprodukt	—	—	+ 14.1°
Methylo-tannin, umgefällt	+ 9.0°	+ 14.2°	+ 10.6°
Verbindung aus α -Glucose und Pentamethyl- <i>m</i> -digalloylsäure, Rohprodukt	+ 21.7°	—	von + 28.8° abnehmend bis + 14.3°
Dasselbe, wiederholt umgefällt	+ 15.1° + 8.6°	+ 19.3°	
Verbindung aus β -Glucose und Pentamethyl- <i>m</i> -digalloylsäure, Rohprodukt	—	—	von + 19.5° abnehmend bis + 8.7°
Dasselbe, wiederholt umgefällt	—	+ 10.3°	

¹⁾ B. 45, 2723 [1912]. ²⁾ B. 88, 989 [1905]. ³⁾ B. 45, 2723 [1912].

Die Tabelle zeigt deutlich, daß alle früheren Präparate nicht einheitlich waren, und dasselbe Urteil haben wir für die neuen synthetischen Stoffe schon abgegeben. Immerhin zeigt der Vergleich der synthetischen Stoffe mit dem Methylderivat des natürlichen chinesischen Tannins, daß es sich sehr gut um recht ähnliche Substanzen handeln kann.

Acetylierung der Penta-(*m*-digalloyl)- β -glucose: 0.6 g scharf getrockneter Gerbstoff wurden mit einem Gemisch von 1.8 g Essigsäure-anhydrid und 1.8 g Pyridin auf der Maschine bis zur klaren Lösung geschüttelt und dann noch 3 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Eingießen in ein Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Eis schied sich ein hellbraunes Öl ab, das bald dick und über Nacht hart und zerreiblich wurde. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wurde in 3 ccm Chloroform gelöst und durch Eingießen in 30 ccm stark gekühlten Methylalkohol wieder abgetrennt. Dabei wurden 0.55 g eines kaum gefärbten, amorphen Pulvers erhalten.

0.2168 g Subst. (bei 100° und 15 mm getr.): 0.4322 g CO₂, 0.0751 g H₂O.
— 0.1478 g Subst. (anderes Präparat): 0.2946 g CO₂, 0.0528 g H₂O.

C₁₂₆H₁₀₂O₇₁ (2751.45). Ber. C 54.98, H 3.74.

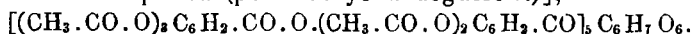
Gef. » 54.37, 54.36, » 3.88, 4.00.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+0.28^\circ \times 1.7760}{0.5 \times 1.590 \times 0.0670} = +9.3^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Ein anderes Präparat, das 5 Tage mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin behandelt war, zeigte $[\alpha]_D = +16.5^\circ$ (in Acetylentetrachlorid).

Bei der Verseifung der Penta-(pentacetyl-digalloyl)- β -glucose zum Gerbstoff und der nachfolgenden Reacetylierung des letzteren findet also offenbar eine gewisse Veränderung statt. Sie macht sich schon etwas bemerkbar bei der Elementaranalyse, wo ungefähr 0.6 % Kohlenstoff zu wenig gefunden wurden. Noch stärker tritt sie hervor im Drehungsvermögen, das von etwa +3° im einen Versuch auf +9.3° und bei dem zweiten, länger dauernden Versuch auf +16.5° gestiegen war. Vielleicht hängt das mit einer Isomerisation des β -Glucose- in das α -Glucose-Derivat zusammen.

Penta-(pentacetyl-*m*-digalloyl)- α -glucose [α -Glucose-penta-(pentacetyl-*m*-digalloyl)],



Ihre Bereitung aus reinem, wasserfreiem Traubenzucker entspricht ganz der eben beschriebenen Darstellung des β -Isomeren. Der Traubenzucker muß dabei möglichst fein zerrieben und gebeutelt zur Anwendung kommen, sonst beansprucht seine Lösung zu lange Zeit. Die

Ausbeute an gereinigtem Kuppelungsprodukt betrug mehr als 90 % der Theorie.

0.1850 g Sbst. (bei 100° und 4 mm getr.): 0.3723 g CO₂, 0.0605 g H₂O.

C₁₂₆H₁₀₂O₇₁ (2751.45). Ber. C 54.98, H 3.74.

Gef. » 54.88, » 3.66.

Für die Bestimmung der Acetylgruppen wurden 0.3478 g auf die bei der β -Verbindung beschriebene Weise mit überschüssigem Alkali in acetonisch-wäßriger Lösung verseift, nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure die Essigsäure mit Äther extrahiert und mit Wasser destilliert. Das Destillat verbrauchte bis zur Rötung von Phenol-phthalein 31.97 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge, entspr. 39.54 % Acetyl, während sich für C₇₆H₂₇O₄₆(C₂H₃O)₂₅ (2751.45) 39.1 % berechnen.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+2.12^\circ \times 1.7612}{1 \times 1.589 \times 0.0762} = +30.8^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Andere Präparate zeigten $[\alpha]_D = +27.7^\circ$ und $+25.5^\circ$.

Das Drehungsvermögen ist also hier erheblich stärker als bei dem isomeren Derivat der β -Glucose, und das Schwanken der Werte bei den einzelnen Präparaten deutet auch hier wieder darauf hin, daß kleinere und wechselnde Mengen des β -Isomeren beigemischt sind.

Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigäther, ziemlich schwer in Benzol selbst in der Wärme und nur recht wenig in warmem Alkohol und Methylalkohol. Keine Färbung mit Eisenchlorid in acetonischer Lösung. Die Verbindung konnte bisher ebenso wie das β -Isomere nur in amorphem Zustande erhalten werden.

Penta-(pentacetyl-*p*-digalloyl)- α -glucose. Ein genau ebenso dargestelltes Präparat aus dem Chlorid der Pentacetyl-*p*-digallussäure und α -Glucose ergab:

0.1708 g Sbst. (bei 100° und 2 mm getr.): 0.3424 g CO₂, 0.0584 g H₂O

C₁₂₆H₁₀₂O₇₁ (2751.45). Ber. C 54.98, H 3.74.

Gef. » 54.67, » 3.83.

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{+2.20^\circ \times 1.8768}{1 \times 1.580 \times 0.0836} = +31.3^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Man sieht, daß das Drehungsvermögen auch hier für *m*- und *p*-Digallussäure-Derivat fast gleich ist, und da auch in den sonstigen Eigenschaften kein deutlicher Unterschied zu bemerken war, so liegen hier die Verhältnisse also ganz ähnlich wie bei den Verbindungen der β -Glucose mit der Pentacetyl-*m*- und Pentacetyl-*p*-digallussäure.

Penta-(*m*-digalloyl)- α -glucose [α -Glucose-penta-(*m*-digalloat)].

Sie wurde aus der Acetylverbindung genau so dargestellt wie das Derivat der β -Glucose und ebenfalls über das Kaliumsalz gereinigt. Das Präparat war auch hier ein sehr schwach hellbraunes, amorphes

Pulver, bei dem wir einen deutlichen Unterschied von der β -Verbindung nur im Drehungsvermögen beobachtet haben. Ausbeute 65 % der Theorie.

Zur Analyse wurde bei 110° und 1 mm getrocknet.

0.1537 g Sbst.: 0.3013 g CO₂, 0.0450 g H₂O.

C₇₆H₅₂O₄₆ (1700.8). Ber. C 53.64, H 3.08.

Gef. » 53.47, » 3.28.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{+ 3.37^{\circ} \times 1.7977}{1 \times 0.828 \times 0.1573} = + 46.5^{\circ} \text{ (in Alkohol).}$$

Andere Präparate zeigten, entsprechend dem geringeren Drehungsvermögen der als Ausgangsmaterial dienenden Acetylkörper, in alkoholischer Lösung nur $[\alpha]_{\text{D}} = + 36.1^{\circ}$ und $+ 38.7^{\circ}$. Das zuletzt genannte Präparat gab ferner:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+ 1.71^{\circ} \times 1.6715}{0.5 \times 0.838 \times 0.1664} = + 41.0^{\circ} \text{ (in Aceton).}$$

Die warm bereitete, 1-proz., wäßrige Lösung trübte sich schon beim Abkühlen auf 35°, und bei geringem weiteren Abkühlen erfolgte ziemlich starke, milchig-ölige Ausscheidung. Um ihre Menge zu bestimmen und um die leichter löslichen Anteile mit der gereinigten β -Verbindung und mit dem chinesischen Tannin vergleichen zu können, haben wir 1 g des zuletzt beschriebenen Präparates in 100 ccm warmem Wasser gelöst, auf 18° abgekühlt und die getrübte Flüssigkeit so lange immer wieder durch eine Faltenfilter gegossen, bis schließlich ein ganz klares, nahezu farbloses Filtrat erhalten wurde. Wir haben es bei 11 mm aus einem Bad von 35–40° und zuletzt im Vakuum-exsiccator zur Trockne verdampft. Gewicht des schwach bräunlichen Rückstandes (bei 100° und 11 mm getrocknet) 0.62 g.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{+ 0.44^{\circ} \times 1.9169}{1 \times 1.003 \times 0.0192} = + 43.8^{\circ} \text{ (in Wasser),}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{+ 0.76^{\circ} \times 1.5641}{1 \times 0.803 \times 0.0413} = + 35.8^{\circ} \text{ (in Alkohol),}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{+ 1.39^{\circ} \times 0.8736}{0.5 \times 0.831 \times 0.0728} = + 40.1^{\circ} \text{ (in Aceton).}$$

Beachtenswert ist die Tatsache, daß das Drehungsvermögen der wäßrigen Lösung nahezu übereinstimmt mit dem der β -Verbindung, für die $[\alpha]_{\text{D}} = + 42.3^{\circ}$ (in Wasser) gefunden war, während das natürliche chinesische Tannin $[\alpha]_{\text{D}} =$ etwa $+ 70^{\circ}$ zeigte. In Alkohol und Aceton ist das Drehungsvermögen der beiden synthetischen Penta-digalloyl-glucosen dagegen recht verschieden. In den übrigen Eigenschaften gleicht die Penta-*m*-digalloyl- α -glucose so sehr der β -Verbindung, daß wir auf die ausführliche Beschreibung verzichten können.

Acetylierung des chinesischen Tannins.

Zur Anwendung kamen drei gereinigte Tannin-Präparate. Das eine war aus dem besten Handelsprodukt der Firma Merck durch Extraktion der durch Alkali neutralisierten wäßrigen Lösung mit Essigäther bereitet. Es zeigte in Wasser $[\alpha]_D = +73^\circ$ und wird im Nachfolgenden als Tannin I bezeichnet. Das zweite, später Tannin II genannt ($[\alpha]_D = +71.4^\circ$), war auf die gleiche Art aus der Gerbsäure »Kahlbaum« hergestellt. Das dritte Tannin III mit $[\alpha]_D = +70.9^\circ$ war aus Gerbsäure »Kahlbaum« mittels des Kaliumsalzes gewonnen. Alle drei Präparate wurden bei 100° und 11 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

6 g gereinigtes Tannin wurden mit 25 ccm frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid und derselben Menge getrocknetem Pyridin bei $15-20^\circ$ auf der Maschine geschüttelt. Nach 24 Stdn. war klare Lösung eingetreten. Sie wurde noch 3 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann in dünnem Strahl in mit Eis versetzte, überschüssige, verdünnte Schwefelsäure eingegossen. Dabei fiel ein schwach gelbbraunes, zähes Öl aus, das beim Verreiben langsam fest und bröcklig wurde, so daß es nach einigen Stunden abgesaugt werden konnte. Das Präparat gab in acetonsicher Lösung mit etwas Eisenchlorid keine Grünfärbung mehr. Es wurde nach dem Trocknen in 40 ccm Chloroform gelöst und in 250 ccm stark gekühlten Methylalkohol in dünnem Strahl und unter Umrühren eingegossen. Dabei fiel die Acetylverbindung in farblosen Flocken aus. Ausbeute nach dem Trocknen bei 100° und 11 mm etwa 9 g.

0.1416 g Sbst.: 0.2847 g CO_2 , 0.0491 g H_2O . — 0.1619 g Sbst.: 0.3257 g CO_2 , 0.0566 g H_2O .

Ber. C 54.83, 54.87, H 3.88, 3.91.

Für eine Penta-(pentacetyl-digalloyl)-glucose:

$\text{C}_{126}\text{H}_{109}\text{O}_{71}$ (2751.45). Ber. C 54.98, H 3.74.

Da aber ein geringerer oder größerer Gehalt von Acetyl auf die elementare Zusammensetzung nur von geringem Einfluß ist, so haben wir die Elementaranalyse durch Acetylbestimmungen ergänzt.

0.8981 g Sbst. (bereitet aus Tannin III) wurden auf die vorher beschriebene Weise mit Alkali in acetonsich-wäßriger Lösung verseift, die gebildete Essigsäure nach 1 Stde. aus der mit Phosphorsäure angesäuerten Lösung erschöpfend mit Äther extrahiert und dann mit Wasser übergetrieben. Das Destillat verbrauchte bis zur Rötung von Phenolphthalein 8.20 ccm *n*-Natronlauge. Das entspricht 39.27 % Acetyl.

Bei einer zweiten Bestimmung wurden auf 0.1807 g Substanz (bereitet aus Tannin I) 16.33 ccm $\frac{p}{10}$ -Alkali verbraucht, entspr. 38.89 % Acetyl. Eine dritte Bestimmung mit einer Substanz, die aus Tannin II erhalten war, ergab 39.50 % Acetyl. Für eine Penta-(pentacetyl-digalloyl)-glucose (2751.45) berechnen sich 39.10 % Acetyl.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung des Acetyl-tannins in Acetylentetrachlorid. Ein Präparat, das durch Acetylieren des obigen Tannins I erhalten war, ergab:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0.70^{\circ} \times 6.7714}{2 \times 1.596 \times 0.2712} = + 5.58 .$$

Für ein Präparat aus Tannin II war:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0.53^{\circ} \times 6.3524}{2 \times 1.586 \times 0.2890} = + 3.70^{\circ}$$

und für 2 Präparate aus Tannin III:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+ 0.43^{\circ} \times 6.7624}{2 \times 1.595 \times 0.2810} = + 3.2^{\circ} \text{ und}$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0.48^{\circ} \times 6.5764}{2 \times 1.590 \times 0.2794} = + 3.55^{\circ}.$$

Man sieht, daß auch diese Zahlen sehr nahe übereinstimmen mit den Werten, die für die synthetische Penta-(pentacetyl-*m*-digalloyl)- β -glucose gefunden wurden.

Verseifung des Acetyl-tannins mit Alkali: Für den Versuch diente ein Präparat, das aus Tannin II hergestellt war. Die Verseifung wurde in derselben Weise ausgeführt wie bei den synthetischen Penta-(pentacetyl-digalloyl)-glucosen. Aus 10 g Acetylkörper wurden etwas mehr als 5 g eines hellbraunen Gerbstoffs gewonnen, der dieselbe Zusammensetzung hatte wie das ursprüngliche Tannin.

0.1650 g Subst. (bei 110° und 1 mm über P₂O₅ getr.): 0.3238 g CO₂, 0.0504 g H₂O.

Gef. C 53.52, H 3.42.

Dagegen zeigte sich ein Unterschied im Drehungsvermögen, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Ursprüngliches Tannin:	Regeneriertes Tannin:
$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$
Drehung in Alkohol: + 17.6°	+ 18.3°
» » » Aceton: + 12.9°	+ 17.3°
» » » Wasser: + 71.4°	+ 40.3°

Die Differenz in wäßriger Lösung ist ja recht erheblich, aber wir können ihr aus früher erörterten Gründen keine große Bedeutung beilegen, da die Lösungen kolloidal sind. Die Differenzen in Alkohol und Aceton können auf verschiedene Weise entstehen. Entweder beschränkt sich die Wirkung des Alkalis nicht allein auf die Loslösung der Acetylgruppen, sondern bewirkt auch noch andere Veränderungen, oder es wird durch die verschiedenen Operationen der Acetylierung und Regenerierung eine Verschiebung im Verhältnis der im ursprünglichen Tannin mit einander gemischten Substanzen herbeigeführt.

Denn es ist von uns oft genug betont worden, daß wir alle die natürlichen Tannine keineswegs für einheitliche chemische Individuen halten.

Schließlich führen wir zum Vergleich noch die Drehungszahlen der beiden synthetischen Penta-digalloyl-glucosen an.

Penta- <i>m</i> -digalloyl- α -glucose:	Penta- <i>m</i> -digalloyl- β -glucose:
Drehung in Alkohol: + 36 bis 46.5°	+ 13.9 bis 18.1°,
» » Aceton: + 40 bis 42°	+ 13.1 bis 16.7°,
» » Wasser: + 43.8°	+ 42.3°.

Pentagalloyl-glucosen.

Penta-(triacetyl-galloyl)- α -glucose [α -Glucose-penta-(triacetyl-galloyl)], $[(\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}]_5\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$.

3.6 g gebeutelte und scharf getrocknete α -Glucose wurden mit 38 g Triacetyl-gallussäurechlorid (6 Mol.), 18 g trockenem Chinolin (etwa 7 Mol.) und 50 ccm trockenem Chloroform bei 18° auf der Maschine geschüttelt. Nach etwa 4 Stdn. war eine klare, goldgelb gefärbte Lösung entstanden, die noch 2—3 Tage bei der gleichen Temperatur stehen blieb. Zur Entfernung des Chinolins wurde sie jetzt mehrmals mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser gewaschen und schließlich in 300 ccm stark gekühlten Methylalkohol unter Umschütteln in dünnem Strahl eingegossen. Dabei fiel das Reaktionsprodukt teils flockig, teils in klebrigen Massen aus, die schnell ganz hart wurden. Nach einigem Aufbewahren in Kältemischung wurde abgesaugt, in 50 ccm Chloroform gelöst und die Reinigung durch Eingießen in Methylalkohol einmal wiederholt. Ausbeute nach dem Trocknen bei 78° und 0.1 mm über 90 % der Theorie.

0.2108 g Sbst.: 0.4190 g CO₂, 0.0770 g H₂O.

C₇₁H₆₂O₄₁ (1570.85). Ber. C 54.26, H 3.98.

Gef. » 54.21, » 4.09.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = \frac{+3.17^\circ \times 3.3993}{1 \times 1.585 \times 0.1495} = +45.5^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Andere Präparate ergaben:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = \frac{+2.98^\circ \times 3.5846}{1 \times 1.587 \times 0.1574} = +42.7^\circ,$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = \frac{+3.20^\circ \times 3.4785}{1 \times 1.591 \times 0.1490} = +46.95^\circ.$$

Amorphe, zerreibliche Masse, der meist eine gelbliche oder rötlich-gelbe Färbung anhaftet. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigäther und Acetylentetrachlorid, viel schwerer in Benzol, Äther, Alkohol und Methylalkohol und fast unlöslich in Petroläther und Wasser. Die Acetonlösung gibt mit Eisenchlorid keine bemerkenswerte Färbung.

Pentagalloyl- α -glucose [α -Glucose-pentagalloat],
 $[(HO)_3C_6H_2.CO]_5C_6H_7O_6$.

Wenn die Lösung von 10 g Acetylverbindung in 200 ccm Aceton mit einer Lösung von 15 g krystallisiertem, wasserhaltigem Natriumacetat in 95–100 ccm Wasser versetzt wird, tritt keine oder höchstens ganz geringe Entmischung ein. Beim Erhitzen im Bad von 65–70° kommt die Flüssigkeit in gelindes Sieden. Nach 25 Minuten werden abermals 15 g Natriumacetat, die in 75 ccm Wasser gelöst sind, zugegeben und, falls Entmischung eintritt, etwas Aceton zugefügt. Um die bei der Hydrolyse gebildete Essigsäure abzustumpfen, gibt man nach weiteren 60 Minuten zu der sorgfältig mit Eis gekühlten Flüssigkeit unter Umschütteln 24 ccm *n*-Natronlauge. Die Lösung, welche jetzt amphoter gegen Lackmus reagiert, wird mit 100 ccm Wasser verdünnt, wieder bei 65–70° aufbewahrt und weiterhin in Zwischenräumen von 1½ Stdn. immer unter guter Eiskühlung und Umschütteln mit 22, mit 20 und schließlich mit 15 ccm *n*-Natronlauge versetzt. Zum Schluß wird noch 1 Stde. auf 70° erwärmt. Bis hierher führt man alle Operationen nach Möglichkeit im Wasserstoffstrom aus. Beim Stehen über Nacht scheiden sich geringe Mengen einer dunkelbraunen, flockigen Substanz ab, die nicht näher untersucht wurde. Das Filtrat wird mit 80 ccm *n*-Schwefelsäure versetzt und unter stark vermindertem Druck aus einem Bad von 40° auf etwa 100 ccm eingedampft. Jetzt fügt man 5-*n*. Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion auf Kongo zu, schüttelt die Flüssigkeit sofort zweimal mit je 200 ccm Essigäther aus und wäscht die vereinigten Auszüge zweimal mit 10 ccm Wasser. Beim Verdampfen des Essigäthers unter vermindertem Druck bleibt eine schwach braunè, spröde Masse, die noch erhebliche Mengen von Essigsäure enthält. Sie wird darum vier- bis fünfmal in 200 ccm warmem Wasser gelöst und wieder unter geringem Druck verdampft. Schließlich nimmt man mit 10 ccm heißem Wasser auf, versetzt nach guter Kühlung mit starker Kaliumbicarbonatlösung, bis Lackmus kaum mehr gerötet wird, schüttelt viermal mit 50 ccm Essigäther und wäscht die vereinigten Auszüge dreimal sorgfältig mit je 3–4 ccm Wasser. Nach Verjagen des Essigäthers, Lösen in Wasser und abermaligem Eindampfen zur Trockne erhält man eine amorphe, spröde, hellbraune Masse. Ihre Menge betrug nach dem Trocknen bei 100° und 11 mm über Phosphorpentoxyd etwa 5 g, entspr. 83 % der Theorie.

0.1934 g Sbst.: 0.3689 g CO₂, 0.0643 g H₂O

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

Gef. » 52.02, » 3.72.

Die optische Untersuchung in alkoholischer Lösung ergab bei verschiedenen Präparaten in 2½-proz. Lösung:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 1.32^\circ \times 1.9400}{1 \times 0.787 \times 0.0426} = + 76.4^\circ \text{ (in Alkohol),}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+ 1.74^\circ \times 2.0094}{1 \times 0.794 \times 0.0572} = + 77.0^\circ \text{ » » ,}$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 1.46^\circ \times 2.4000}{1 \times 0.791 \times 0.0580} = + 76.4^\circ \text{ » » ,}$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0.73^\circ \times 2.0525}{0.5 \times 0.790 \times 0.0465} = + 81.5^\circ \text{ » »}$$

Zwei Präparate, die nach einem etwas abweichenden Verfahren (unter Anwendung von weniger Alkali) bereitet waren, zeigten in alkoholischer Lösung noch wesentlich höhere Drehungen ($[\alpha]_D = + 95.4^\circ$ und 108.8°). Wir verzichten aber darauf, sie näher zu beschreiben, da wir nicht sicher sind, ob bei ihnen alles Acetyl entfernt war.

Für die wäßrige Lösung war bei verschiedenen Präparaten:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0.66^\circ \times 2.6450}{1 \times 1.005 \times 0.0261} = + 66.5^\circ \text{ (in Wasser),}$$

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{+ 0.68^\circ \times 2.5577}{1 \times 1.003 \times 0.0265} = + 65.4^\circ \text{ » »}$$

Die neue Pentagalloyl- α -glucose unterscheidet sich also durch die wesentlich höhere Drehung in wäßriger und alkoholischer Lösung von dem Präparat, das vor mehreren Jahren durch alkalische Verseifung der Penta-(tricarbomethoxy-galloyl)- α -glucose bei gewöhnlicher Temperatur erhalten war¹⁾. Letzteres zeigte nämlich $[\alpha]_D = + 30.0^\circ$ bis $+ 35.7^\circ$ (in Wasser) und $+ 44.4^\circ$ (in Alkohol).

Im übrigen besteht zwischen dem alten und dem neuen Präparat die größte Ähnlichkeit. Das gilt besonders für den stark adstringierenden und bitteren Geschmack, die Löslichkeit in Wasser und Alkohol, die Bildung von Niederschlägen in wäßriger Lösung mit Leimlösung, mit Pyridin, Brucin-, Chinin- und Chinolinacetat, die Färbung mit Eisenchlorid.

Die 11—12-proz. alkoholische Lösung des neuen Präparats gab nach dem Mischen mit dem gleichen Volumen 10-proz. alkoholischer Arsensäurelösung innerhalb 2—3 Minuten eine steife Gallerte, und dieselbe Erscheinung trat noch bei der 8-proz. Lösung nach längerer Zeit ein.

Methylierung der Pentagalloyl- α -glucose: Die Lösung von 2 g in 50 ccm trockenem Aceton wurde unter starker Kühlung langsam mit einem erheblichen Überschuß einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt und dann 3 Stdn. bei $10\text{--}15^\circ$ aufbewahrt.

¹⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 929 [1912] und 47, 2503 [1914].

Nach dem Verjagen des unverbrauchten Diazomethans und der Lösungsmittel unter vermindertem Druck blieb ein zäher, schwach brauner Sirup. Er wurde mit 25 ccm warmem Methylalkohol aufgenommen. Beim Abkühlen durch Kältemischung erfolgte erst starke, milchige Ausscheidung, die bald erstarrte. Da sie bei Zimmertemperatur rasch wieder ölig wurde, mußte sie, um beträchtliche Verluste zu vermeiden, möglichst schnell abgesaugt und wieder vom Filter entfernt werden. Infolgedessen war die Ausbeute nur 1.2 g. Das Präparat, das mit Eisenchlorid in acetonischer oder alkoholischer Lösung keine Färbung gab, wurde sofort im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und war dann eine etwas gelbbraune, blasige, spröde Masse.

Zur Analyse wurde noch bei 100° und 11 mm getrocknet, wobei die Substanz zusammenschmolz.

0.1464 g Sbst.: 0.3122 g CO₂, 0.0730 g H₂O.

C₅₆H₆₂O₂₆ (1150.78). Ber. C 58.42, H 5.43.

Gef. • 58.16, » 5.58.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+1.78^{\circ} \times 1.8068}{0.5 \times 1.584 \times 0.0606} = +67.01^{\circ} \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Für die Penta-[trimethyl-galloyl]- α -glucose, die aus α -Glucose und Trimethyl-galloylchlorid entsteht, wurde früher¹⁾ bei der gleichen Konzentration $[\alpha]_D^{18.5} = +68.0^{\circ}$ und $+70.0^{\circ}$ gefunden.

Reacetylierung der Pentagalloyl- α -glucose: Sie wurde ausgeführt, um zu sehen, ob der ursprüngliche Acetylkörper wieder entsteht. Das scheint in der Tat der Fall zu sein.

1 g scharf getrocknete Substanz ging beim Schütteln mit einem Gemisch von 6 ccm trockenem Pyridin und 6 ccm Essigsäure-anhydrid unter geringer Erwärmung innerhalb einiger Minuten mit schwach brauner Farbe in Lösung. Diese wurde 3—4 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann in überschüssige, mit Eis versetzte, stark verdünnte Schwefelsäure eingegossen. Das ausfallende, hellbraune, dicke Öl wurde beim öfteren Verreiben mit der Flüssigkeit in einigen Stunden hart und bröcklig. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen wurde in 3—4 ccm Chloroform gelöst und in 18 ccm stark gekühlten Methylalkohol in dünnem Strahl eingegossen. Ausbeute nach dem Absaugen und Trocknen bei 100° und 15 mm 1.4 g. Das ganz schwach braune Präparat gab in acetonischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung.

0.1614 g Sbst. (bei 100° und 20 mm getrocknet): 0.3214 g CO₂, 0.0606 g H₂O.

C₇₁H₆₂O₄₁ (1570.85). Ber. C 54.26, H 3.98.

Gef. » 54.32, » 4.20.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+2.93^{\circ} \times 2.1312}{1 \times 1.588 \times 0.0910} = +43.2^{\circ} \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

¹⁾ B. 47, 2500 [1914].

Der ursprüngliche Acetylkörper hatte $[\alpha]_D = +42.7^\circ$. In einem zweiten Fall hatte die ursprüngliche Acetylverbindung 46.95° , und nach Verseifung mit Natriumacetat und Reacetylierung der gebildeten Pentagalloyl-glucose war $[\alpha]_D^{18} = +51.2^\circ$.

Penta-(triacetyl-galloyl)- β -glucose [β -Glucose-penta-(triacetyl-galloat)], $[(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_3 \text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{CO}]_5 \text{C}_6\text{H}_7 \text{O}_6$.

Beim Schütteln von 3.6 g scharf getrockneter β -Glucose mit 38 g Triacetyl-galloylchlorid (6 Mol.), 18 g trockenem Chinolin (7 Mol.) und 60 ccm trockenem Chloroform entsteht innerhalb 3 Stdn. eine klare, meist schwach gelb gefärbte Lösung, deren Färbung allmählich stärker wird. Sie wird genau so wie bei der α -Verbindung verarbeitet. Die Ausbeute an chinolin- und halogenfreiem Produkt betrug auch hier etwa 90 % der Theorie.

0.2195 g Stbst. (bei 56° und 0.5 mm über P_2O_5 getrocknet): 0.4367 g CO_2 , 0.0800 g H_2O .

$\text{C}_{71}\text{H}_{82}\text{O}_{41}$ (1570.85). Ber. C 54.26, H 3.98.

Gef. \triangleright 54.26, \triangleright 4.08.

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{+0.40^\circ \times 2.6760}{1 \times 1.582 \times 0.1205} = +5.61^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Ein anderes Präparat gab:

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{+0.27^\circ \times 3.4963}{1 \times 1.585 \times 0.1457} = +4.1^\circ.$$

Die Substanz ist schwach gelb gefärbt und amorph, läßt sich leicht pulverisieren und wird beim Reiben elektrisch. In den Löslichkeitsverhältnissen und im chemischen Verhalten ist sie der α -Verbindung sehr ähnlich.

Pentagalloyl- β -glucose [β -Glucose-pentagalloat], $[(\text{HO})_2 \text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{CO}]_5 \text{C}_6\text{H}_7 \text{O}_6$.

Ihre Bereitung durch Verseifung des Acetylkörpers mit Natriumacetat in acetonisch-wäßriger Lösung bei 70° vollzieht sich ebenfalls genau so wie bei der α -Verbindung. Ausbeute aus 10 g Acetylkörper etwa 5 g Pentagalloyl-glucose, entspr. 85 % der Theorie.

Dieses Rohprodukt ist noch keineswegs rein, wie schon die optische Untersuchung zeigte. Denn bei drei verschiedenen Präparaten betrug $[\alpha]_D$ in alkoholischer Lösung $+21.1^\circ$, $+23.2^\circ$ und $+25.4^\circ$. In der Tat enthält es einen in Wasser schwer löslichen Teil, der auch die Bestimmung des Drehungsvermögens in wäßriger Lösung sehr erschwert. Um diesen zu entfernen, haben wir in der 100-fachen Menge warmem Wasser gelöst, auf 18° abgekühlt und den hierbei entstehenden flockigen Niederschlag nach einstündigem Stehen abfiltriert. Die Lösung wurde dann unter stark vermindertem Druck, zuletzt im Va-

kuumexsiccator verdampft. Die Menge des Gerbstoffs ging dabei auf $\frac{3}{4}$ zurück, aber das so gewonnene Präparat war nun in Wasser leicht löslich (selbstverständlich kolloidal).

0.1676 g Sbst. (bei 100° und 11 mm über P₂O₅ getrocknet): 0.3200 g CO₂, 0.0567 g H₂O.

C₄₁H₃₂O₂₆ (940.46). Ber. C 52.33, H 3.43.

Gef. » 52.06, » 3.78.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0.41^\circ \times 1.5995}{1 \times 0.787 \times 0.0373} = +23.3^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Für die 10-proz. wäßrige Lösung war:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0.72^\circ \times 1.8483}{0.5 \times 1.028 \times 0.1898} = +13.6^\circ \text{ (in Wasser)}$$

und in 1-proz. Lösung:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0.13^\circ \times 2.2917}{1 \times 1.004 \times 0.0227} = +13.1^\circ \text{ (in Wasser)}$$

Die Pentagalloyl- β -glucose schmeckt adstringierend und stark bitter. Sie löst sich leicht und rasch in Wasser, ebenso in Alkohol, und die nicht zu verdünnte wäßrige Lösung trübt sich beim Abkühlen auf 0° durch eine milchige oder flockige Ausscheidung. Im übrigen zeigt sie alle die bekannten Fällungsreaktionen des Tannins gerade so, wie es früher für die mit Alkali gewonnene sogenannte Pentagalloyl-glucose beschrieben worden ist.

Die Hydrolyse mit *n*-Schwefelsäure, die mit 2.5 g ausgeführt wurde, gab nach 72-stündigem Erhitzen auf 100°:

% Gallus- säure, wasserfrei	% Rest- gerbstoff	% Glucose				Summe
		polari- metrisch	titri- metrisch	gravi- metrisch	Durch- schnitt	
79.8	5	9.5	9.0	10.2	9.6	94.4

Man sieht aus diesen Zahlen, daß, wie zu erwarten war, die Menge des Zuckers um einige Prozent größer und diejenige der Gallussäure erheblich kleiner ist als beim chinesischen Tannin.

Jedenfalls entspricht das Ergebnis der Hydrolyse hier noch etwas mehr der wirklichen Zusammensetzung des Gerbstoffs, als es bei der früheren Hydrolyse der mit Alkali hergestellten Pentagalloyl-glucose¹⁾ der Fall war.

Methylierung der Pentagalloyl- β -glucose: Bei der totalen Methylierung des Gerbstoffs war eine Penta-(trimethyl-galloyl) β -glucose zu erwarten, die früher synthetisch aus Trimethyl-gallussäure-

¹⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 931 [1912].

chlorid und β -Glucose bereitet wurde und sogar krystallisiert erhalten werden konnte. Der Versuch hat in der Tat einen Stoff ergeben, der in den äußeren Eigenschaften und dem Drehungsvermögen dem früheren Präparat sehr ähnelt. Aber die Krystallisation ist uns leider auch bei Impfung mit dem alten Präparat nicht gelungen, so daß von einer sicheren Identifizierung auch hier keine Rede sein kann.

Die Methylierung wurde mit 2 g Substanz auf die übliche Weise in acetonisch-ätherischer Lösung mittels Diazomethans bei Zimmertemperatur ausgeführt. Nach 3–4 Stdn. wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand, der mit Eisenchlorid in methylalkoholischer Lösung keine Färbung mehr gab, aus 25 ccm Methylalkohol unter Anwendung einer Kältemischung umgelöst. Ausbeute 1.6 g.

0.1617 g Sbst. (bei 100° und 11 mm getrocknet, wobei völlige Sinterung eintrat): 0.3441 g CO₂, 0.0784 g H₂O.

Gef. C 58.04, H 5.42.

Für die amorphe Penta-(trimethyl-galloyl)- β -glucose war früher¹⁾ 58.04 % C und 5.60 % H gefunden, während sich für C₅₆H₆₉O₂₆ (1150.78) 58.42 % C und 5.43 % H berechnen.

$$[\alpha]_D^{10} = \frac{+ 1.11^\circ \times 2.4985}{1 \times 1.5848 \times 0.1032} = + 16.9^\circ \text{ (in Acetylen-tetrachlorid).}$$

Eine andere Probe, die 5 1/2 Sdn. mit überschüssigem Diazomethan behandelt und wie oben verarbeitet, aber im ganzen dreimal aus Methylalkohol umgelöst war, zeigte:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 1.17^\circ \times 2.8232}{1 \times 1.585 \times 0.1129} = + 18.5^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Beide Drehungswerte stimmen recht gut überein mit dem Drehungsvermögen der krystallisierten Penta-(trimethyl-galloyl)- β -glucose, deren 4-proz. Lösung in Acetylentetrachlorid $[\alpha]_D^{23} = + 17.2^\circ$ hatte²⁾.

Reacetylierung der Pentagalloyl- β -glucose. Sie liefert ebenfalls ein Präparat, das der ursprünglichen Acetylverbindung besonders im Drehungsvermögen sehr ähnlich ist.

0.5 g scharf getrocknete Substanz lösten sich rasch beim Schütteln mit einem Gemisch von 3 ccm Essigsäure-anhydrid und 3 ccm trockenem Pyridin. Nach 3 Tagen wurde in überschüssige, mit Eis versetzte 2-n. Schwefelsäure gegossen. Das abgeschiedene Öl erstarrte allmählich. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, nach dem Trocknen in 1 1/2 ccm Chloroform gelöst und durch Eingießen in 10 ccm stark gekühlten Methylalkohol wieder abgeschieden. Ausbeute 0.55 g.

0.1556 g Sbst. (bei 100° und 11 mm über P₂O₅ getrocknet): 0.3099 g CO₂, 0.0379 g H₂O.

C₇₁H₆₂O₄₁ (1570.85). Ber. C 54.26, H 3.98.

Gef. » 54.32, » 4.16.

¹⁾ B. 47, 2501 [1914]. ²⁾ a. a. O.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+0.25^\circ \times 2.9484}{0.5 \times 1.583 \times 0.1368} = +6.8^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Für Penta-(triacetyl-galloyl)- β -glucose sind oben die Werte $[\alpha]_D^{22} = +4.1^\circ$ und 5.61° angegeben.

Verseifung der beiden Penta-(triacetyl-galloyl)-glucosen mit Alkali.

Bei der Verseifung von α - und β -Penta-(tricarbomethoxy-galloyl)-glucose mit Alkali bei gewöhnlicher Temperatur wurde früher praktisch derselbe Gerbstoff erhalten. Bei den Acetylkörpern ist das Resultat etwas anders, wenn die Verseifung bei 0° ausgeführt wird. Es entstehen dann aus α - und β -Verbindung Substanzen, die sich deutlich durch das Drehungsvermögen unterscheiden, aber nicht so sehr, wie die oben beschriebenen Präparate, die mit Natriumacetat bereitet wurden.

5 g Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose (α - oder β -Verbindung) wurden in 50 ccm Aceton gelöst und bei 0° unter Umschütteln im Laufe einer Viertelstunde tropfenweise mit 80 ccm *n*-Natronlauge (25 Mol.) und dann mit 25 ccm Wasser versetzt. Nachdem 3 Stunden bei 0° aufbewahrt war, wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, nochmals mit 50 ccm Essigäther ausgeschüttelt, der Essigäther zweimal mit je 10 ccm Wasser sorgfältig gewaschen und unter vermindertem Druck verdampft. Der schwach gefärbte Rückstand enthielt noch viel Essigsäure. Um diese zu entfernen, haben wir mehrmals in lauwarmem Wasser gelöst und wieder verdampft, nachdem die wäßrige Lösung nötigenfalls von etwas schwerer löslicher Substanz filtriert war.

Zur Reinigung wurde in wenig Wasser gelöst, mit Bicarbonat nahezu neutralisiert und mit Essigäther wiederholt ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Essigäthers, Aufnahme in Wasser und abermaligem Verdampfen blieben etwa 2.5 g einer schwach gelbbraunen, leicht zerreiblichen, amorphen Masse.

0.1945 g Subst. (bei 100° und 20 mm getr.): 0.3740 g CO_2 , 0.0663 g H_2O .

Pentagalloyl-glucose, $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{O}_{26}$ (940.26). Ber. C 52.33, H 3.43.

Tetragalloyl-glucose, $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_{22}$ (788.21). » » 51.77, » 3.58.

Gef. » 52.44, » 3.81.

Für das aus der Carbomethoxyverbindung bei alkalischer Verseifung erhaltene Präparat hatten E. Fischer und Freudenberg C 52.49 und H 3.79 bezw. C 52.41 und H 3.67 gefunden¹⁾.

Präparat aus dem α -Acetylkörper:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+0.83^\circ \times 2.7753}{1 \times 0.780 \times 0.0584} = +50.6^\circ \text{ (in Alkohol),}$$

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+0.38^\circ \times 2.8883}{0.5 \times 1.009 \times 0.0632} = +34.4^\circ \text{ (in Wasser).}$$

¹⁾ B. 45, 930 [1912].

Präparat aus dem β -Acetylkörper:

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{+0.50^\circ \times 2.9196}{1 \times 0.775 \times 0.0635} = +29.7^\circ \text{ (in Alkohol),}$$

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{+0.50^\circ \times 2.5230}{1 \times 1.007 \times 0.0596} = +21.0^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Die Abspaltung der Acetylgruppen war vollständig, denn die Präparate gaben bei weiterer Hydrolyse nur Spuren von Essigsäure, die höchstens $\frac{1}{5}$ Mol. Acetyl betragen, während der ursprüngliche Gehalt 15 Mol. war.

Penta-(*p*-oxy-benzoyl)-glucosen.

Ihre Synthese ist derjenigen der Galloylkörper nachgebildet. Wie in der Einleitung schon erwähnt, gelang es aber hier, durch Kuppelung der α -Glucose mit Acetyl-*p*-oxybenzoylchlorid eine kristallisierte Substanz zu erhalten.

Penta-(acetyl-*p*-oxybenzoyl)- α -glucose [α -Glucose-penta-(acetyl-*p*-oxybenzoat)], $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})_5 \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$.

Werden 5 g scharf getrocknete und gebeutelte α -Glucose mit 33 g Acetyl-*p*-oxybenzoylchlorid (6 Mol.), 22 g Chinolin (6 Mol.) und 30 ccm trockenem Chloroform auf der Maschine bei Zimmertemperatur geschüttelt, so tritt in 2—3 Stunden klare gelbe Lösung ein. Sie wird noch 3 Tage aufbewahrt, wobei häufig eine orangerote Färbung eintritt, dann mit etwas Chloroform verdünnt, zweimal mit überschüssiger, stark verdünnter Schwefelsäure und zweimal sorgfältig mit Wasser gewaschen. Gießt man jetzt die Flüssigkeit, deren Volumen 150—175 ccm beträgt, in dünnem Strahl in 750 ccm Petroläther, so fällt eine orangegefärbte, zähe Masse aus. Sie wird bei 15° dreimal gründlich mit je 50 ccm Methylalkohol verrieben. Hierbei ist höhere Temperatur sorgfältig zu vermeiden, weil sonst Zersetzung, wahrscheinlich unter teilweiser Abspaltung von Acetylgruppen, eintreten kann. Sie wird dabei zuerst konsistenter und zuletzt hart und bröckelig. Den Methylalkohol entfernt man am Schluß durch Verreiben mit Wasser. Die Ausbeute beträgt etwa 20—22 g, entsprechend 72—79 % der Theorie.

Um aus dem Rohprodukt Krystalle zu erhalten, wird es in 40 ccm kaltem Essigäther gelöst und mit etwa 100 ccm Methylalkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Stehen und häufigen Reiben, besonders wenn geimpft werden kann, beginnt bald die Krystallisation feiner, gebogener Nadelchen, und wenn im Laufe mehrerer Stunden weitere 100—150 ccm Methylalkohol unter häufigem Reiben zugegeben werden, entsteht schließlich ein ziemlich dicker Krystallbrei. Zur völligen Reinigung des Präparats muß die Operation noch ein- bis zweimal wiederholt werden. Dabei geht die Menge auf 12—13 g zurück.

Wie die nachfolgenden Elementaranalysen zeigen, ist die Zusammensetzung des Rohproduktes und des reinen kristallisierten Präparates nicht verschieden.

0.1514 g amorphes Rohprodukt (bei 100° und 1 mm über P₂O₅ getr.):
0.3426 g CO₂, 0.0565 g H₂O. — 0.1520 g kristallisierte Sbst.: 0.3444g CO₂,
0.0580 g H₂O.

C₅₁H₄₂O₂₁ (990.34). Ber. C 61.80, H 4.28.
Gef. » 61.71, 61.79, » 4.18, 4.27.

Das kristallisierte Analysenpräparat zeigte:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+ 16.92^\circ \times 2.4010}{1 \times 1.562 \times 0.2090} = + 124.5^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Nach nochmaliger Krystallisation aus der Mischung von Essigäther mit Methylalkohol war:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+ 7.36^\circ \times 1.8686}{0.5 \times 1.575 \times 0.1401} = + 124.7^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Da bei dem amorphen Rohprodukt die Drehung nur $[\alpha]_D^{18} = +90^\circ$ betrug, während die elementare Zusammensetzung die gleiche war, so enthielt es offenbar erhebliche Mengen des viel schwächer drehenden β -Isomeren. Das stimmt überein mit den anderen Erfahrungen über die Acylierung der Glucosen.

Die reine, kristallisierte Substanz schmilzt bei 158—159° (korr.) zu einer zähen, farblosen Flüssigkeit, nachdem 2 Grad vorher Sinterung eingetreten ist. Sie löst sich leicht in Chloroform, Aceton und Essigäther, schwerer in Benzol, recht schwer in Äther, warmem Alkohol und Methylalkohol; fast unlöslich in Petroläther und so gut wie gar nicht in Wasser.

Penta-(*p*-oxy-benzoyl)- α -glucose [α -Glucose-penta-(*p*-oxybenzoat)], C₆H₇O₆(CO.C₆H₄.OH).

Ihre Darstellung verläuft ähnlich, wie bei der Carbomethoxyverbindung

2.5 g kristallisiertes Acetat ($[\alpha]_D = + 124.5^\circ$) werden in 30 ccm Aceton gelöst und zu der gut gekühlten Flüssigkeit 20 ccm *n*-Natronlauge im Laufe von wenigen Minuten unter dauerndem Schütteln eingetropft, so daß die Temperatur immer etwas unter 0° bleibt. Man bewahrt noch 3 Stunden bei dieser Temperatur auf, neutralisiert dann mit Schwefelsäure, verjagt das Aceton unter geringem Druck und nimmt die abgeschiedene Oxybenzoyl-glucose mit 15 ccm Äther auf. Versetzt man nach dem Trocknen durch Natriumsulfat mit Petroläther

¹⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 933 [1912].

bis zur Trübung und gießt in dünnem Strahl unter Umschütteln in 150 ccm Petroläther, so fällt die Oxybenzoyl-glucose in farblosen Flocken aus. Ausbeute an getrockneter Substanz 1.62 g, entsprechend 82 % der Theorie.

Zur Analyse wurde die exsiccator-trockne Substanz bei 130° und 1 mm auf konstantes Gewicht gebracht. Hierbei fand noch keine Sinterung statt.

0.1072 g Sbst.: 0.2477 g CO₂, 0.0414 g H₂O.

C₄₁H₃₂O₁₆ (780.46). Ber. C 63.06, H 4.13.

Gef. > 63.02, > 4.31.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+6.81^\circ \times 1.7830}{1 \times 0.812 \times 0.0915} = +163.4^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Ein anderes Präparat gab:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+6.29^\circ \times 1.4670}{1 \times 0.810 \times 0.0706} = +161.4^\circ.$$

Das Drehungsvermögen ist hier erheblich größer als bei dem früheren Präparat aus der Carbomethoxyverbindung ($[\alpha]_D = +124.3^\circ$ und $+128.8^\circ$). Das erklärt sich leicht aus der Verwendung der krystallisierten Acetylverbindung, die man als einheitliches Produkt betrachten darf. Beachtenswert ist auch hier das Resultat der Elementaranalyse, die recht gut auf eine Penta-(oxybenzoyl)-Verbindung stimmt, während eine Tetra-(oxybenzoyl)-glucose (660.39) nur 61.81 % C enthalten würde.

Es ist uns bisher leider nicht gelungen, die Penta-(*p*-oxybenzoyl)- α -glucose zu krystallisieren. Sie bildet eine farblose oder höchstens ganz schwach gelb gefärbte, pulverige oder auch blättrige Masse, löst sich leicht in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Aceton, Eisessig und Essigäther, auch ziemlich leicht in Äther, dagegen viel schwerer in Chloroform und nur sehr schwer in Benzol und besonders in Wasser.

Reacetylierung der Penta-(*p*-oxybenzoyl)- α -glucose. Sie liefert mit ausgezeichneter Ausbeute die reine krystallisierte Acetylverbindung zurück.

0.8 g scharf getrocknete Oxybenzoyl glucose wurden mit 2 ccm reinem Essigsäure-anhydrid übergossen, wobei schon größtenteils Lösung eintrat, und dann unter Eiskühlung noch 0.5 g trocknes Pyridin zugefügt. Beim Umschütteln erfolgte sehr rasch völlige Lösung, die nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur in 25 ccm eiskalte *n*-Schwefelsäure eingegossen wurde. Das ausfallende dicke, ganz farblose Öl wurde schnell zähflüssig und bald hart und bröckelig. Nach sorgfältigem Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft wurde es mit 0.8 ccm warmem Essigäther behandelt. Dabei trat erst größtenteils Lösung ein, beim Reiben und Erkalten entstand aber rasch

ein ziemlich dicker Brei mikroskopischer langer Nadeln, die sich noch erheblich vermehrten, als allmählich 5 ccm Methylalkohol zugegeben wurden.

Nach einigem Stehen bei 0° wurde abgesaugt und die schneeweiße Masse erst auf Ton, dann bei 100° und 15 mm getrocknet. Ausbeute 0.97 g oder 95 % der Theorie. Schmp. 158—159° (korr.).

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+15.82^\circ \times 2.6300}{1 \times 1.565 \times 0.2156} = +123.3^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

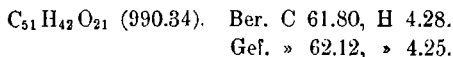
Das sind fast genau die gleichen Zahlen, die vorher für unser reinstes Präparat der Penta-(acetyl-oxybenzoyl)- α -glucose angegeben wurden.

Aus dem Ergebnis der Reacetylierung schließen wir, daß die Penta-(*p*-oxy-benzoyl)- α -glucose trotz ihrer amorphen Beschaffenheit als ein fast reines Präparat angesehen werden darf.

Penta-(acetyl-*p*-oxybenzoyl)- β -glucose [β -Glucose-penta-(acetyl-*p*-oxybenzoat)].

Die Darstellung entspricht ganz derjenigen des α -Verbindungs. Die β -Glucose braucht, da sie sich leichter als der Traubenzucker löst, nicht besonders gebeutelt zu werden. Aus 5 g β -Glucose wurden 24.0 g Acetylkörper erhalten, entsprechend 87 % der Theorie.

0.1544 g Sbst. (bei 100° und 1 mm über P₂O₅ getrocknet): 0.3517 g CO₂, 0.0587 g H₂O.



$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+1.76^\circ \times 3.0018}{1 \times 1.574 \times 0.2068} = +16.23^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

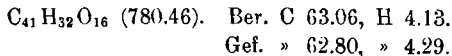
Amorphe, spröde Masse. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigäther und Aceton, schwerer in Äther, viel schwerer in kaltem Alkohol und Methylalkohol, fast gar nicht in Petroläther und in Wasser.

Die Krystallisation ist hier nicht gelungen. Wir glauben deshalb nicht, daß das Präparat einheitlich, sondern vielmehr auch ein Gemisch von viel β -Verbindung mit erheblich weniger α -Verbindung ist.

Penta-(*p*-oxy-benzoyl)- β -glucose [β -Glucose-penta-(*p*-oxy-benzoat)].

Die Verseifung wurde ebenfalls wie bei der α -Verbindung ausgeführt. Die Ausbeute betrug auch hier 85—90 % der Theorie.

0.1173 g Sbst. (bei 130° und 1 mm über P₂O₅ getrocknet): 0.2701 g CO₂, 0.0450 g H₂O.



$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+0.80^\circ \times 2.1353}{1 \times 0.814 \times 0.1113} = +18.86^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Das kaum gefärbte, blättrig-amorphe Präparat löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig und Essigäther, auch reich-

lich in Äther, viel schwerer in Chloroform, sehr schwer in Benzol und vor allem Wasser. Es gleicht also darin weitgehend der isomeren α -Verbindung.

Was die Reinheit betrifft, so gilt hier dasselbe, was wir von der β -Acetylverbindung gesagt haben. Wir halten das Präparat, ebenso wie jene, für ein Gemisch von viel β -Verbindung mit wenig α -Körper.

1-Monogalloyl- β -glucose (β -Glucose-1-galloat).

Wie früher schon bemerkt, wurde ihre Heptacetylverbindung einerseits aus Acetobromglucose und dem Silbersalz der Triacetyl-gallussäure und andererseits durch Einwirkung von Triacetyl-galloylchlorid auf 2.3.5.6-Tetracetyl-glucose bei Gegenwart von Chinolin erhalten.

Das zweite Verfahren ist wegen der besseren Ausbeute praktisch vorzuziehen.

Silbersalz der Triacetyl-gallussäure. Die frühere, sehr kurze Beschreibung¹⁾ bedarf für die praktische Darstellung größerer Mengen einer Ergänzung:

60 g wasserfreie Triacetyl-gallussäure oder eine entsprechende Menge Hydrat werden mit 1 l Wasser übergossen und durch vorsichtigen, allmählichen Zusatz einer wäßrigen Kaliumbicarbonatlösung nahezu in Lösung gebracht, dann filtriert und mit einer verdünnten kalten Lösung von 30 g Silbernitrat (etwas weniger als 1 Mol.) versetzt. Dabei entsteht ein dicker, schneeweißer, aber nicht deutlich krystallinischer Niederschlag. Überschüssiges Silber ist bei der Fällung zu vermeiden. Der Niederschlag bleibt erst 1 Stunde im Dunkeln stehen, wobei er dichter wird. Er wird dann scharf abgesaugt, mit kaltem Wasser sorgfältig gewaschen und erst bei 11 mm und 18° über Phosphorpentoxyd, dann bei 56° und 2 mm getrocknet. Ausbeute etwa 65 g. Bei diesen Operationen soll sich das Salz nur wenig färben.

0.2750 g Sbst.: 0.0724 g Ag.

$C_{13}H_{11}O_8Ag$ (403.03). Ber. Ag 26.77. Gef. Ag 26.33.

1-(Triacetyl-galloyl)-2,3,5,6-tetracetyl-glucose aus Acetobromglucose und triacetyl-gallussaurem Silber,
 $(CH_3.CO.O)_3C_6H_2.CO.O.C_6H_7O(O.CO.CH_3)_4$.

68 g triacetyl-gallussaures Silber werden mit 50 g Acetobromglucose und 600 ccm trockenem Benzol 5 Minuten auf dem Dampfbad zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit etwa der gleichen Menge Essigäther verdünnt

¹⁾ E. Fischer und M. Bergmann, B. 51, 54 [1918].

und von den Silbersalzen abgesaugt. Die klare, wenig gefärbte Lösung hinterläßt beim Verdampfen unter vermindertem Druck einen schwach gelben, zähflüssigen Rückstand, der manchmal von selber krystallisiert. Vorteilhafter ist es, das nicht abzuwarten, sondern gleich in 150 ccm warmem Benzol zu lösen. Beim Abkühlen beginnt bald die Krystallisation mikroskopischer Nadeln oder Prismen, deren Menge im Eisschrank ziemlich rasch zunimmt. Nach 24 Stunden wird abgesaugt, mit etwas kaltem Benzol gewaschen und zweimal aus 100 ccm Methylalkohol durch rasches Lösen in der Wärme und ebenfalls rasches Abkühlen auf 0° umkrystallisiert und dann sofort im Vakuumexsiccator getrocknet¹⁾. Ausbeute an Rohprodukt 55–60 g und an reinem Präparat etwa 38 g oder 50 % der Theorie.

Die lufttrockene Substanz nahm bei 76° und 0.2 mm über Phosphorpentoxyd kaum mehr an Gewicht ab.

0.1676 g Sbst.: 0.3174 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.1714 g Sbst. (andere Darstellung): 0.3252 g CO₂, 0.0743 g H₂O.

C₂₇H₃₀O₁₇ (626.38). Ber. C 51.74, H 4.83.

Gef. » 51.65, 51.75, » 4.78, 4.85.

Zur Bestimmung der Acetylgruppen wurden 0.4574 g in 25 ccm reinem Aceton gelöst und dazu bei 18° im Wasserstoffstrom während einiger Minuten erst 30 ccm *n*-Natronlauge und dann 20 ccm Wasser unter Umschütteln zugetropft. Nach zweistündigem Stehen wurde mit Phosphorsäure übersättigt und dann die Essigsäure in der früher beschriebenen Weise erst mit Äther extrahiert, destilliert und schließlich titriert. Verbraucht wurden 51.55 ccm ⁿ/₁₀-Natronlauge.

C₁₃H₉O₁₀(CH₃.CO)₂ (626.24). Ber. CH₃.CO 48.09. Gef. CH₃.CO 48.49.

Zur optischen Untersuchung diente ein zweimal aus Methylalkohol krystallisiertes Präparat:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = \frac{-2.48^{\circ} \times 1.6105}{1 \times 1.5730 \times 0.1035} = -24.5^{\circ} \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Nach nochmaliger Krystallisation aus Methylalkohol war:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{23} = \frac{-2.53^{\circ} \times 1.6843}{1 \times 1.5740 \times 0.1119} = -24.2^{\circ}$$

¹⁾ Es ist nicht allein hier, sondern in allen ähnlichen Fällen ratsam, das Umlösen aus Methylalkohol rasch auszuführen und auch den anhaftenden Methylalkohol hinterher schnell zu entfernen, weil die Gefahr besteht, daß durch Alkoholyse ein Teil der Acetylgruppen abgespalten wird. Man merkt das im vorliegenden Falle sehr rasch daran, daß Präparate, die ohne Befolgung der Vorsichtsmaßregel dargestellt sind, einen zu niedrigen Schmelzpunkt zeigen. Besonders groß wird die Gefahr der teilweisen Abspaltung von Acetyl durch den Methylalkohol, wenn noch Säuren auch nur in kleiner Menge zugegen sind. Über die leichte Verseifung der Triacetyl-gallussäure und ihrer Derivate durch Methylalkohol und wenig Salzsäure in der Kälte haben wir besondere Versuche angestellt, die später mitgeteilt werden sollen.

und nach abermaliger Krystallisation:

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{-2.46^\circ \times 1.6680}{1 \times 1.5730 \times 0.1069} = -24.4^\circ.$$

Die (Triacetyl-galloyl)-tetracetyl-glucose schmilzt nach geringem Sintern bei 125—126° (korr.). Sie krystallisiert aus Benzol in mikroskopischen Nadelchen und aus Methylalkohol in langen, dünnen, viereckigen Blättchen, die oft übereinandergelagert und auch rosettenförmig angeordnet sind. Sie löst sich leicht in Chloroform, Aceton und Essigäther, ziemlich schwer in kaltem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Methylalkohol, nur sehr schwer in Petroläther und so gut wie gar nicht in Wasser. In heißem Alkohol ist sie auch leicht löslich und fällt aus der konzentrierten Lösung als Öl, das rasch zu igelförmigen Nadelbüscheln erstarrt.

(Triacetyl-galloyl)-tetracetyl-glucose aus Tetracetyl-glucose und Triacetyl-galloylchlorid. Versetzt man ein Gemisch von 7 g 2.3.5.6-Tetracetyl-glucose (Glucose-2.3.5.6-tetracetat)¹⁾ und 8 g Triacetyl-galloylchlorid (fast 1.3 Mol.) mit der Lösung von 3.5 g Chinolin (fast 1.4 Mol.) in 15 ccm trockenem Chloroform, so erfolgt beim Umschütteln rasch unter Selbsterwärmung klare farblose Lösung. Nach 1—2 Tagen wird mit etwas mehr Chloroform versetzt, erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Bicarbonatlösung und schließlich mit Wasser gewaschen und im Vakuum verdampft. Der etwas gefärbte Rückstand beginnt nach dem Aufnehmen mit 15 ccm warmem Benzol bald zu krystallisieren, und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Brei. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank und Zugabe von etwas Petroläther wird abgesaugt und mit einem Gemisch von Benzol und wenig Petroläther gewaschen. Gewicht des Rohprodukts 13.8 g. Zur Reinigung genügt einmalige rasche Krystallisation aus der dreifachen Menge Methylalkohol. Ausbeute 12 g oder 95 % der Theorie (auf Tetracetyl-glucose berechnet).

Zur Analyse war nochmals aus Methylalkohol krystallisiert und rasch getrocknet.

0.1458 g Sbst.: 0.2776 g CO₂, 0.0640 g H₂O.

C₂₇H₃₀O₁₇ (626.24). Ber. C 51.74, H 4.83.

Gef. • 51.93, • 4.91.

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-1.19^\circ \times 1.8437}{0.5 \times 1.57 \times 0.1160} = -24.1^\circ \text{ (in Acetylenetetrachlorid).}$$

Schmp. 125—126° (korr.). Bei der gleichen Temperatur schmolz ein Gemisch mit dem Präparat aus Acetobromglucose und triacetyl-gallussaurem Silber.

¹⁾ E. Fischer und K. Heß, B. 45, 914 [1912].

1-Monogalloyl- β -glucose [β -Glucose-1-monogalloat],
 $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

Werden 10 g (Triacetyl-galloyl)-tetracetyl-glucose in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit 200 ccm Alkohol übergossen, der bei 20° mit trockenem Ammoniakgas gesättigt ist, so tritt sehr schnell klare Lösung ein. Man leitet noch 2½ Stunden einen mäßig schnellen Strom von Ammoniakgas durch die Flüssigkeit, bewahrt dann noch 3½—4 Stunden bei 20° geschützt vor Luftsauerstoff auf und verdampft schließlich unter stark vermindertem Druck zum Sirup. Dieser ist ein Gemisch, das viel Acetamid enthält. Um daraus die Galloyl-glucose abzuscheiden, führt man sie zunächst in die Bleiverbindung über. Zu dem Zweck wird in 50 ccm Wasser gelöst und mit der Lösung von 15 g käuflichem, krystallisiertem, basisch-essigsurem Blei in 40 ccm Wasser versetzt. Während die ersten Teile davon nur eine vorübergehende Fällung erzeugen, entsteht am Schluß ein dicker gelbgrauer Niederschlag. Er wird nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Wasser mit 200 ccm Wasser gründlich verrieben und gleichzeitig durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. Wenn alles Blei als Sulfid gefällt ist, saugt man ab und verdampft das farblose Filtrat sogleich unter stark vermindertem Druck auf einem Bad von 45°.

Es hinterbleibt eine etwas gelbbraun gefärbte, halbfeste Masse. Wird sie mit 50 ccm Essigäther unter kräftigem Umschütteln aufgekocht, so geht ein Teil in Lösung, der hauptsächlich aus dem Monoacetat der Galloyl glucose besteht. Der Rest wird völlig fest und pulverig. Er besteht hauptsächlich aus der freien Galloyl-glucose. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank beträgt die Menge des Ungelösten etwa 2.4 g, entsprechend 42% der Theorie. Manchmal ist sie auch infolge Beimengung anderer Stoffe wesentlich höher. Zur Reinigung wird in 4 ccm warmem Wasser gelöst und auf 0° gekühlt. Besonders beim Reiben beginnt bald die Abscheidung mikroskopischer schiefer Prismen oder Tafeln, die sehr oft zu Zwillingen vereinigt sind. Sie sind jetzt nur noch hellbraun gefärbt und schon ziemlich rein. Ihre Menge beträgt dann 1.8—2.2 g. Die Ausbeute läßt sich noch etwas verbessern durch systematisches Aufarbeiten der wäßrigen Mutterlauge. In ihr befindet sich ein Gemisch von Galloyl-glucose mit dem zuvor erwähnten Monoacetat und anderen Stoffen. Man kann sie auf Galloyl-glucose verarbeiten, indem man sie im Vakuum eintrocknet, mit heißem Essigäther auslaugt und den Rückstand aus Wasser krystallisiert. Auch in dem Essigäther-Auszug, welcher die Hauptmenge des Galloyl-glucose monoacetats enthält, befindet sich noch eine geringe Menge Galloyl-glucose.

Zur Analyse wurde erst aus wenig Wasser krystallisiert, dann zur Entfärbung mit geringen Mengen Methylalkohol kurze Zeit ausgekocht und schließlich wieder aus Wasser krystallisiert.

Die lufttrockne Substanz enthält Krystallwasser.

0.1669 g lufttr. Sbst. verloren bei 100° und 20 mm 0.0126 g. — 0.1636 g Sbst. (anderes Präparat) verloren 0.0126 g.

$C_{13}H_{16}O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$ (359.23). Ber. H_2O 7.52. Gef. H_2O 7.55, 7.70.

0.1564 g getr. Sbst.: 0.2692 g CO_2 , 0.0699 g H_2O . — 0.1527 g eines andern Präparates: 0.2640 g CO_2 , 0.0678 g H_2O .

$C_{13}H_{16}O_{10}$ (332.20). Ber. C 46.98, H 4.86.
Gef. » 46.95, 47.15, » 5.00, 4.97.

Zur optischen Untersuchung diente die wäßrige Lösung der getrockneten Substanz:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0.53^{\circ} \times 2.5060}{1 \times 1.004 \times 0.0517} = -25.6^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

Ein anderes Präparat gab:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-0.54^{\circ} \times 2.5770}{1 \times 1.004 \times 0.0568} = -24.4^{\circ} \text{ (in Wasser)}$$

und

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-1.02^{\circ} \times 2.5590}{2 \times 1.004 \times 0.0540} = -24.1^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

Die Bestimmungen sind nicht sehr genau wegen der großen Verdünnung der Lösung. Aber diese war durch die geringe Löslichkeit der Substanz in kaltem Wasser bedingt.

Die Galloyl-glucose schmilzt bei raschem Erhitzen gegen $211-212^{\circ}$ (korr. $214-215^{\circ}$) unter Aufschäumen zu einer braunen Flüssigkeit. Erwärmt man langsam, so tritt diese Erscheinung schon bei $202-203^{\circ}$ (korr.) ein.

Sie schmeckt schwach bitter, aber nicht sauer. Sie löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht in heißem und krystallisiert daraus beim Erkalten ziemlich langsam. Aus Methylalkohol, in dem sie sich auch in der Wärme ziemlich schwer löst, krystallisiert sie nach einiger Zeit in zentrisch angeordneten kleinen Nadeln oder Prismen. Recht schwer löst sie sich in absolutem Alkohol selbst in der Wärme, ferner in Aceton und Essigäther und so gut wie garnicht in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther. Dagegen wird sie von 80-proz. Alkohol in der Wärme ziemlich reichlich aufgenommen und krystallisiert daraus, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, beim längeren Stehen in schönen mikroskopischen Prismen.

Die verdünnte wäßrige Lösung der Galloyl-glucose gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung wie die Gallussäure. Mit Cyankalium tritt nach kurzer Zeit Gelbfärbung und dann beim Schütteln mit Luft daneben eine rötliche Färbung ein, die wohl auf vorher-

gehende Abspaltung von Gallussäure zurückzuführen ist. Mit wäßrigen Lösungen von essigsäurem oder basisch essigsäurem Blei und von Brechweinstein entstehen amorphe Niederschläge. Dagegen gibt Gelatine auch in ziemlich konzentrierter Lösung keine Fällung. Mit Fehlingscher Lösung tritt in der Kälte sofort Braunfärbung und beim Kochen unter Zusatz von etwas Alkali starke Reduktion ein. Durch warme verdünnte Mineralsäuren wird sie sehr leicht hydrolysiert; denn beim Erhitzen mit der 50-fachen Menge $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure im Wasserbad war nach der optischen Prüfung die Spaltung schon nach 15 Minuten fast vollständig und die abgespaltene Gallussäure ließ sich leicht mit Essigäther extrahieren. Beim Erhitzen mit dem bekannten Gemisch von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat erfolgt rasch Spaltung und Abscheidung von *d*-Phenylglucosazon, wie folgender Versuch zeigt:

Die Lösung von 0.10 g lufttrockner Galloyl-glucose, 0.3 g Phenylhydrazin-Hydrochlorid und 0.5 g essigsäurem Natrium in 2 ccm Wasser färbte sich beim Erhitzen im Wasserbad bald gelb, und schon nach 12 Minuten begann die Abscheidung büschelförmig vereinigter, schön gelber Nadeln, die sich rasch vermehrten. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden hatten sie sich schwach braun gefärbt, und ihre Menge betrug dann 0.048 g. Aus der Mutterlauge konnten durch weiteres Erhitzen noch 0.024 g eines stärker gefärbten Präparates gewonnen werden. Die Hauptmenge zeigte nach dem Waschen mit eiskaltem Aceton und Umkrystallisieren den Zersetzungspunkt 210° und im Alkohol-Pyridin-Gemisch nach Neuberg¹⁾ die Drehung des Phenyl-glucosazons.

In der leichten Bildung des Glucosazons gleicht unsere 1-Galloyl-glucose der früher beschriebenen amorphen Galloyl-glucose (I)²⁾. Sie unterscheidet sich aber von dieser durch die Krystallisation, durch die geringe Löslichkeit in Alkohol und durch die Richtung der optischen Drehung³⁾.

Noch stärker weicht unser Präparat ab von der sogenannten Gluco-gallussäure von Feist⁴⁾, die nach rechts dreht, von Säuren schwer gespalten wird, in den Löslichkeiten dem Tannin gleichen und sich gegen Alkali wie eine einbasische Säure verhalten soll.

Die 1-Galloyl-glucose zeigt dagegen ziemlich schwache Acidität. Denn eine Lösung von 0.208 g der wasserfreien Verbindung in 10 ccm

¹⁾ B. 32, 3386 [1899].

²⁾ Emil Fiseher und Max Bergmann, B. 51, 311 [1918]. Vergl. auch Sitzungsber. Akad. d. Wiss. Berlin 1916, 570; C. 1916, II 132.

³⁾ Allerdings war diese früher bei der Galloyl-glucose (I) in Alkohol bestimmt worden. Wir haben sie jetzt auch in 2-proz. wäßriger Lösung untersucht und $[\alpha]_D = +45.8^{\circ}$ gefunden.

⁴⁾ Ch. Z. 32, 918 [1908]; B. 45, 1493 [1912]; Ar. 250, 668 [1912] und 251, 468 ff. [1913].

Wasser rötete Lackmuspapier nicht sehr stark, und schon ein Zusatz von 0.2—0.3 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge genügte, um neutrale Reaktion auf Lackmus herbeizuführen. Bei Phenol-phthalein, das Feist zur Titration seiner Gluco-gallussäure als Indicator benutzt hatte, war der Farbenschlag in unserem Fall sehr verschwommen. Nach Zusatz von 4.15 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge war eine geringe rötliche Färbung eben wahrnehmbar, bei etwa 4.8 ccm war sie schon deutlicher und bei 5.5 ccm ziemlich kräftig. Berechnet sind für 1 Mol. Alkali 6.2 ccm $\frac{n}{10}$ -Alkali.

Im Verhalten gegen Alkali unterscheidet sich die Galloyl-glucose auch von der früher beschriebenen β -Glucosido-gallussäure¹⁾, die zur Neutralisation gegen Lackmus 1 Mol. Alkali verbraucht. Als echtes Phenol-glucosid ist letztere auch ziemlich beständig gegen Alkali und reduziert Fehlingsche Lösung bei kurzem Kochen nicht. Sie färbt sich ferner, da sie nur noch die beiden in *meta*-Stellung befindlichen Hydroxylgruppen der Gallussäure enthält, mit Eisenchlorid braun, während die 1-Galloyl-glucose damit eine tiefblaue Färbung gibt.

Rückverwandlung der 1-Galloyl-glucose in die (Triacetyl-galloyl)-tetracetyl-glucose.

0.30 g getrocknete Galloyl-glucose lösten sich beim Schütteln mit 1 ccm trockenem Pyridin und 1.1 ccm Essigsäure-anhydrid unter gelinder Selbsterwärmung in wenigen Minuten fast völlig auf. Nach 24 Stunden wurde in 15 ccm mit Eis versetzte 2-n. Schwefelsäure eingegossen. Das ausfallende dicke, farblose Öl erstarrte bald. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen entsprach die Menge fast der von der Theorie geforderten. Beim raschen Krystallisieren aus 2 ccm Methylalkohol wurden fächer- und rosettenartig angeordnete flache Prismen erhalten. Ausbeute an dem schon reinen Präparat nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator 0.48 g oder 85 % der Theorie.

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{-1.05^\circ \times 2.2440}{0.5 \times 1.58 \times 0.1227} = -24.3^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Die Substanz schmolz bei 125—126° (korr.), also bei der gleichen Temperatur, wie die zuvor beschriebene (Triacetyl-galloyl)-tetracetyl-glucose, für die $[\alpha]_D = -24.2$ bis -24.5° gefunden war. Ein Gemisch beider Präparate zeigte keine Depression des Schmelzpunktes. Auch sonst war kein Unterschied zwischen ihnen zu bemerken.

Die Rückverwandlung in den Acetylkörper kann deshalb für die Identifizierung der 1-Galloyl-glucose mitbenutzt werden. Vielleicht läßt sie sich auch zur Isolierung der Galloyl-glucose aus komplizierten Gemischen verwerten.

¹⁾ E. Fischer und H. Strauß, B. 45, 3773 [1912].

Verhalten der 1-Galloyl-glucose gegen Enzyme.

Emulsin: Das Enzym wirkt ähnlich wie bei den β -Glucosiden, und der Vorgang läßt sich polarimetrisch verfolgen, weil das Drehungsvermögen von links nach rechts umschlägt. Verwendet man nur Galloyl-glucose und Emulsin, so verläuft die Spaltung, namentlich zum Schluß, sehr langsam, wahrscheinlich wegen des hemmenden Einflusses, den die freiwerdende Gallussäure ausübt.

Als die Lösung von 0.073 g lufttrockner Galloyl-glucose in 3.5 ccm Wasser, die im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr eine Drehung von -0.24° zeigte, mit 0.02 g eines wirksamen Emulsin-Präparates von Kahlbaum und wenigen Tropfen Toluol versetzt wurde, war nach einigen Stunden eine Fällung von Eiweiß entstanden, und nach 24-stündigem Stehen bei 34° wurde bei der optischen Prüfung im $\frac{1}{2}$ dm-Rohr eine Drehung von $+0.09^\circ$ gefunden, die nach weiteren zwei Tagen auf $+0.15^\circ$ und nach wiederum 24 Stdn. auf $+0.18^\circ$ gestiegen war.

Viel rascher und fast vollständig verläuft die Hydrolyse bei Zusatz von kohlensaurem Calcium.

Eine Lösung von 0.566 g entwässerter Galloyl-glucose in 25 ccm Wasser, die im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr für Natriumlicht eine Drehung von -0.27° zeigte, wurde mit 0.1 g Emulsin, 0.5 g reinem, gefälltem Calciumcarbonat und 1 ccm Toluol versetzt. Nach 15-stündigem Stehen bei 34° war die Drehung nach $+0.23^\circ$ umgeschlagen und nahm weiterhin nicht mehr zu. Die etwas gefärbte Flüssigkeit wurde jetzt bei 0° mit 5 ccm 5-n. Schwefelsäure übersättigt, vom Gips abgesaugt, mit Wasser nachgespült und sofort viermal mit 25 ccm Essigäther ausgeschüttelt, um die freie Gallussäure zu isolieren. Beim Verdampfen des Essigäthers blieb sie als krystallinische, etwas braun gefärbte Masse. Ausbeute 0.27 g oder 93 % der Theorie. Die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigte Gallussäure wurde nicht allein durch die üblichen Reaktionen, sondern auch durch die Analyse identifiziert. (Gef. Krystallwasser 9.80 %, ber. 9.58 %. — Gef. C 49.20, H 3.51, ber. für $C_7H_6O_5$: C 49.40, H 3.56.)

In der wäßrigen, von Gallussäure befreiten Flüssigkeit haben wir den Traubenzucker durch die Drehung, die Gärprobe und die Titration mit Fehlingscher Lösung annähernd bestimmt und 85 - 93 % der theoretischen Menge gefunden.

Unter denselben Bedingungen wird übrigens die Galloyl-glucose auch von Calciumcarbonat allein verändert; denn bei 3-tägigem Aufbewahren der wäßrigen Lösung mit überschüssigem Calciumcarbonat bei 35° unter öfterem Umschütteln war die Drehung ebenfalls von -0.27° nach $+0.10^\circ$ umgeschlagen, aber in diesem Falle konnte die Bildung von Gallussäure nicht nachgewiesen werden. Es findet also keine gewöhnliche Hydrolyse statt, sondern ein anderer Vorgang, der eine nähere Untersuchung verdient.

Phaseolunatase oder Linase (Dunstan und Henry¹⁾): Die Möglichkeit, diese Versuche auszuführen, verdanken wir der freundlichen Hilfe der Herren Prof. Dr. A. F. Hollemán in Amsterdam und Direktor L. P. de Butty in Haarlem, welche uns in freundlichster Weise 1 kg der jetzt in Deutschland kaum zu beschaffenden Bohnen von *Phaseolus lunatus* zur Verfügung stellten.

0.02 g getrocknete Galloyl-glucose wurden in 1 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 0.01 g Ferment und 1 Tropfen Toluol bei 34° aufbewahrt. Nach 24 Stdn. war die Drehung für Natriumlicht im 1, dm-Rohr von -0.24° auf $+0.01^\circ$ umgeschlagen, und nach 4 Tagen betrug sie $+0.22^\circ$.

Auszug von untergäriger Hefe: Da eine Probe Galloyl-glucose mit frischer Hefe deutliche Entwicklung von Kohlensäure zeigte, so war es nach den früheren Erfahrungen sehr wahrscheinlich, daß in der Hefe ein Enzym enthalten ist welches die Galloyl-glucose hydrolysiert. Das wird bestätigt durch folgenden Versuch:

Die Lösung von 0.3325 g lufttrockner 1-Galloyl-glucose in 14 ccm Hefenzug, dessen Wirksamkeit durch einen besonderen Versuch mit α -Methylglucosid kontrolliert war, wurde mit 0.33 g reinem kohlenstoffsaurem Calcium und einigen Tropfen Toluol unter häufigem Schütteln bei 34° aufbewahrt. Die Linksdrehung, welche anfangs im 1/2-dm-Rohr -0.29° betrug, wurde dabei langsam geringer. Nach 24 Stdn. betrug sie nur noch -0.08° , und nach 3 Tagen war eine Rechtsdrehung von 0.15° vorhanden. Die Flüssigkeit wurde jetzt mit Salzsäure angesäuert, sofort dreimal mit Essigäther ausgeschüttelt und der Essigäther im Vakuum, zuletzt über Natronkalk verdampft. Erhalten wurden 0.090 g schwach braun gefärbte Krystalle, die sich durch die große Löslichkeit in Essigäther, ferner durch das Verhalten gegen Cyankalium und Eisenchlorid, durch die saure Reaktion und die Krystallisation aus Wasser als Gallussäure erwiesen.

Ein zweiter Versuch, ohne Calciumcarbonat ausgeführt, gab im wesentlichen dasselbe Resultat.

Identität der 1-Galloyl-glucose mit dem Glucogallin:

Wie schon in der Einleitung erwähnt, stimmen unsere Beobachtungen über die Eigenschaften der 1-Galloyl-glucose recht gut überein mit den Angaben von E. Gilson über das Glucogallin. Das gilt auch für die Krystallform. Die Untersuchung unseres Präparates ist im Laboratorium des Hrn. Paul v. Groth in München von Hrn. Dr. L. Weber ausgeführt worden und hat folgendes Resultat ergeben, das uns von Hrn. Groth gütigst übermittelt wurde. Wir fügen die ent-

¹⁾ Dunstan und Henry, A. ch. [8] 10, 118 [1907]; Dunstan, Henry und Auld, Proc. Royal Soc. Ser. B 79, 315 [1907]; Armstrong und Mitarbeiter, Proc. Royal Soc. Ser. B 82, 349 [1910]; 85, 370 [1912].

sprechenden Angaben von M. Stöber, der das Glucogallin gemessen hat, nach der Originalabhandlung von Gilson¹⁾ hinzu. Nach Ansicht des Hrn. v. Groth genügt die Übereinstimmung der Beobachtungen vollkommen, um die Identität der beiden Substanzen zu beweisen.

	Dr. L. Weber fand:	M. Stöber:
Krystallsystem	Monoklin	Monoklin
Kombination	a (100) vertikal gestreift b (010), c (001)	a = (100), b = (010), c = (001). Les faces b etc. sont lisses et brillantes, les faces a, au contraire, légèrement cannelées suivant l'axe vertical
a : c = β	103° 25'	103° 24'
Spaltbarkeit	nach b (010) vollkommen	Clivage assez parfait suivant (010)
	Ebene der optischen Achsen b (010), die 1. Mittellinie bildet mit der c-Achse 14°	Le plan des axes optiques est parallèle à (010) et la bissectrice aigue forme l'axe vertical un angle de 16°
	Scheinbarer Achsenwinkel ca. 55°	L'angle des axes optiques, mesuré dans l'air, sur les faces c, est d'environ 55° (lumière de sodium).

Die kleine Differenz in der Orientierung der 1. Mittellinie erklärt sich nach Hrn. v. Groth durch die winzigen Dimensionen der von Stöber gemessenen Krystalle

Über das Drehungsvermögen des Glucogallins, das Verhalten gegen Fermente und die Acetylierung hat der Entdecker keine Angaben gemacht. Wir haben diese Lücken ausgefüllt mit folgendem Resultat:

Für das Drehungsvermögen fanden wir in Wasser:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0.48 \times 1.9072}{1 \times 1.004 \times 0.0364} = -25.0^\circ.$$

Die Acetylierung, genau in der vorher für Galloyl-glucose beschriebenen Weise ausgeführt, gab ein Präparat vom Schmp. 125–126° und der Drehung:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-1.11 \times 1.4320}{0.5 \times 1.580 \times 0.0826} = -24.4^\circ \text{ (in Acetylentetrachlrid).}$$

Alle diese Beobachtungen lassen keinen Zweifel über die Gleichheit des Glucogallins mit der 1-Galloyl-glucose.

¹⁾ Bull. Acad. roy. méd. de Belgique [4] 16, 842 [1902].

1-Galloyl- β -glucose-monacetat,
 $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Sie befindet sich in der Mutterlauge, die bei der Darstellung der 1-Galloyl-glucose durch Auskochen des Rohproduktes mit Essigäther erhalten wird. Beim langsamen Verdunsten des Essigäthers scheidet sie sich in zentrisch vereinigten, farblosen Nadelchen oder krystallinischen Krusten ab. Wenn das Lösungsmittel größtenteils verdunstet ist, bleibt ein dicker Brei. Er wird im Exsiccator möglichst getrocknet, dann mit etwa der 4-fachen Menge Essigäther verrieben, abgesaugt und oberflächlich auf Ton getrocknet. Gewicht des noch etwas klebrigen Rohproduktes 2.5 g, wenn 25 g Heptacetylkörper auf Galloyl-glucose verarbeitet werden. Zur Reinigung wird in 5 ccm heißem Wasser gelöst. Beim Abkühlen in Eis und Reiben entsteht schnell ein dicker Brei mikroskopischer, sehr dünner, gebogener Nadelchen. Das farblose Präparat wiegt jetzt lufttrocken 1.7 g. Zur Analyse wurde nochmals auf die gleiche Art aus Wasser krystallisiert, wobei nur noch geringer Gewichtsverlust eintrat.

Die lufttrockne Substanz enthält Krystallwasser, das bei 78° und 2 mm ziemlich rasch entweicht und dessen Menge bei unseren Präparaten 10.8 und 10.9 % betrug.

0.1420 g getr. Sbst.: 0.2493 g CO₂, 0.0629 g H₂O. — 0.1722 g Sbst. (anderes Präparat): 0.3041 g CO₂, 0.0746 g H₂O.

C₁₅H₁₈O₁₁ (374.22). Ber. C 48.12, H 4.85.

Gef. » 47.88, 48.16, » 4.96, 4.85.

Maßgebender als die Analyse ist für die Ermittlung der Formel die Bestimmung des Acetyls, die in der mehrfach beschriebenen Weise ausgeführt wurde.

0.4272 g Sbst. verbrauchten 11.88 ccm ⁿ/₁₀-Alkali.

C₁₃H₁₅O₁₀.CO.CH₃ (374.22). Ber. CH₃.CO 11.50. Gef. CH₃.CO 11.97.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0.44^\circ \times 1.7936}{0.5 \times 0.835 \times 0.1798} = + 10.5^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Ein anderes Präparat zeigte:

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{-0.45^\circ \times 1.1844}{0.5 \times 0.834 \times 0.1222} = + 10.46^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Die Substanz hat keinen bestimmten Schmelzpunkt. Bei ziemlich schnellem Erhitzen schmilzt sie nach starkem Sintern unscharf von etwa 150° an zu einer zähen, trüben Flüssigkeit, die weiterhin dünnflüssiger wird und sich langsam braun färbt. Sie löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Aceton und warmem Wasser; ziemlich reichlich auch in warmem Essigäther und krystallisiert daraus beim Erkalten rasch in hübschen Nadelbüscheln. Schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther. Mit Eisenchlorid färbt sich die wäßrige oder alkoholische Lösung dunkelblau.

1-Galloyl- β -glucose-tetracetat (?).

Werden 10 g (Triacetyl-galloyl)-tetracetyl-glucose erst mit 30 ccm Alkohol und dann im Wasserstoffstrom bei Zimmertemperatur mit der gleichen Menge Alkohol, der vorher bei 0° mit Ammoniakgas gesättigt ist, übergossen, so tritt beim Umschütteln rasch klare, schwach gelbbraune Lösung ein, die nach 45 Minuten unter vermindertem Druck verdampft wird. Der zurückbleibende Sirup beginnt häufig nach einigem Stehen von selbst zu krystallisieren. Sicherer tritt das ein, wenn man impfen kann. Bewahrt man dann bei 30° auf, so schreitet die Krystallisation rasch durch die ganze Masse fort. Nach längerem Stehen streicht man auf Ton oder preßt ab. Die noch etwas klebrige Masse wird in 25 ccm heißem Amylalkohol gelöst. Beim Abkühlen auf 30°, Impfen und Reiben, verwandelt sich die Flüssigkeit rasch in einen Brei mikroskopischer, lanzettförmiger Nadeln, die oft igelartig vereinigt sind. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur, Absaugen und Nachwaschen mit etwas Amylalkohol beträgt die Ausbeute 5.8 g oder 72 % der Theorie.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Amylalkohol krystallisiert, erst an der Luft und dann bei 78° und 0.2 mm über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1683 g Sbst.: 0.3054 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — 0.1447 g eines anderen Präparates: 0.2641 g CO₂, 0.0674 g H₂O. — 0.1883 g Sbst.: 0.3431 g CO₂, 0.0870 g H₂O.

(Galloyl-glucose)-tetracetat, C₂₁H₂₄O₁₄ (500.30). Ber. C 50.38, H 4.83.

(Galloyl-glucose)-triacetat, C₁₉H₂₂O₁₃ (458.18). » » 49.77, » 4.83.

Gef. » 49.49, » 5.32.

» » 49.78, » 5.21.

» » 49.69, » 5.17.

Die Analysen stimmen besser auf ein Triacetat, dagegen zeigte die Bestimmung des Acetyls, daß hauptsächlich Tetracetat vorliegt. (Ber. für C₁₃H₁₂O₁₀(CO.CH₃)₄ (500.3) 34.41 % Acetyl und für C₁₃H₁₂O₁₀(CO.CH₃)₃ (458.18) 28.17 % Acetyl. Gef. 34.3 % und 32.9 % Acetyl.) Offenbar handelt es sich aber um ein Gemisch, dessen Zusammensetzung wohl mit der Darstellung etwas wechselt. Da diese Körper nur ein untergeordnetes Interesse bieten, so haben wir auf die Isolierung der reinen Substanzen verzichtet.

Unsere Präparate schmolzen gegen 136–137° und zeigten $[\alpha]_D = +38.7^\circ$ und $+38.8^\circ$ (in Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton und warmem Essigäther, sehr schwer in kaltem Wasser. Färbung mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung wie bei Gallussäure.

Neue Bildung der 1-Benzoyl-tetracetyl-glucose,
 $(C_6H_5.CO)(CH_3.CO)_4C_6H_7O_6$.

Werden 3.4 g 2.3.5.6-Tetracetyl-glucose¹⁾ mit einem Gemisch von 2 g Benzoylchlorid ($1\frac{1}{2}$ Mol.), 1.5 g Chinolin (1.2 Mol.) und 2 ccm trockenem Chloroform übergossen, so erfolgt beim Umschütteln rasch unter geringer Erwärmung fast völlige Lösung, aber bald nachher findet starke Krystallisation statt. Nach 24-stündigem Stehen wurde in mehr Chloroform gelöst, erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Bicarbonatlösung einige Zeit geschüttelt, um das unveränderte Benzoylchlorid zu entfernen, und schließlich sorgfältig mit Wasser gewaschen. Beim Verdampfen des Chloroforms blieb eine wenig gefärbte Krystallmasse, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus 15 ccm Alkohol reine Benzoyl-tetracetyl-glucose gab. Ausbeute 3.8 g oder 86 % der Theorie.

0.1390 g Subst.: 0.2840 g CO_2 , 0.0698 g H_2O .

$C_{21}H_{24}O_{11}$ (452.30). Ber. C 55.73, H 5.35,
 Gef. » 55.72, » 5.62.

Das Präparat zeigte den Schmelzpunkt und die anderen von Zemplén und László²⁾ angegebenen Eigenschaften. Nur im Drehungsvermögen fanden wir einen kleinen Unterschied:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-0.77^\circ \times 3.6884}{1 \times 1.465 \times 0.0729} = -26.6^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

1-(Acetyl-salicyl)-2.3.5.6-tetracetyl-glucose,
 $(CH_3.CO.O.C_6H_4.CO.O)C_6H_7O(O.CO.CH_3)_4$.

Werden 14 g Tetracetyl-glucose mit einem Gemisch von 8.3 g Acetyl-salicylchlorid, 20 g trockenem Chloroform und 5.5 g Chinolin übergossen und unter Eiskühlung geschüttelt, so erfolgt nach wenigen Minuten klare Lösung. Man läßt 1 Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen, verdünnt dann mit mehr Chloroform, schüttelt erst zur Entfernung des Chinolins mit verdünnter Schwefelsäure und wäscht hinterher mehrmals mit Wasser. Beim Verdampfen unter vermindertem Druck bleibt eine zähflüssige, schwach braune Masse. Wird sie in 30 ccm heißem Benzol gelöst und wenig Petroläther zugegeben, so erfolgt beim Reiben und noch rascher beim Impfen die Abscheidung mikroskopischer, flacher Prismen, die sich bei Zugabe von mehr Petroläther und Abkühlung in einer Kältemischung rasch vermehren. Ausbeute an Rohprodukt 21.3 g. Zur Reinigung haben wir rasch in 50 ccm warmem Methylalkohol gelöst und sofort wieder in Kältemischung gekühlt. Dabei krystallisieren farblose, harte Prismen. Die

¹⁾ E. Fischer und K. Heß, B. 45, 914 [1912].

²⁾ B. 48, 915 [1915].

Ausbeute ging allerdings stark zurück; denn sie betrug nur 14.2 g oder 69 % der Theorie.

Zur Analyse wurde nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei der Verlust nur noch gering war, und sofort im Vakuum-exsiccator getrocknet.

0.1500 g Sbst.: 0.2980 g CO₂, 0.0705 g H₂O.

C₂₃H₂₆O₁₃ (510.32). Ber. C 54.11, H 5.14.

Gef. » 54.18, » 5.26.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = \frac{-3.01^{\circ} \times 1.1468}{0.5 \times 1.556 \times 0.1081} = -41.0^{\circ} \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Schmp. 116—117° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigäther und Aceton, schwerer in kaltem Alkohol, kaltem Methylalkohol, warmem Äther und besonders in Petroläther. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine bemerkenswerte Färbung.

170. Emil Fischer und Max Bergmann: Struktur der β -Glucosido-gallussäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1918.)

Daß die Säure ein richtiges Phenol- β -glucosid ist, folgt nicht allein aus der Synthese, sondern stimmt auch mit den Eigenschaften völlig überein¹⁾. In der braunroten Färbung mit Eisenchlorid zeigt sie ferner große Ähnlichkeit mit der *p* Methyl-gallussäure. Es wurde deshalb früher die Vermutung ausgesprochen, daß der Zuckerrest ebenfalls an die *para*-ständige Phenolgruppe der Gallussäure gebunden sei. Der endgültige Beweis für diese Ansicht ließ sich leicht führen durch Methylierung mit Diazomethan, wobei tatsächlich ein Derivat der Syringasäure (*m, m'*-Dimethyläther-gallussäure) entsteht. Aus Bequemlichkeit haben wir für den Versuch nicht die freie Glucosido-gallussäure, sondern das Tetracetat ihres Äthylesters benutzt, das zuerst bei der Synthese aus Aceto-bromglucose und Gallussäure-äthylester entsteht. Die Methylierung führt zunächst zu einem Körper, der zweifellos das Tetracetat eines Glucosido-dimethylgallussäure-äthylesters ist. Durch Verseifung wird er verwandelt in die längst bekannte β -Glucosido-syringasäure (Gluco-syringasäure), die von Körner²⁾ entdeckt und von F. Mauthner³⁾ synthetisiert wurde. Als Ergänzung der früheren Angaben haben wir ihr optisches Drehungsvermögen bestimmt.

¹⁾ E. Fischer und H. Strauß, B. 45, 3773 [1912].

²⁾ G. 18, 209 [1888].

³⁾ J. pr. [2] 82, 271 [1910].