

9.240 mg Sbst.: 22.054 mg CO₂, 4.174 mg H₂O.
 C₂₀H₁₈O₇. Ber. C 64.86, H 4.86.
 Gef. » 65.08, » 5.05.

11. Furfural-gallacetophenon-dimethyläther (XV).

Man fügt zu der schwach erwärmten Lösung von 1 g Gallacetophenon-dimethyläther und 0.5 g frisch destilliertem Furfurof in 6 g Alkohol 1 ccm 50-proz. heißer Natronlauge, erwärmt die tiefrote Mischung 20 Minuten lang auf dem Wasserbad und gießt sie nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in essigsäurehaltiges Wasser. Es scheiden sich braungelbe Flocken ab, die abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Braunstichig goldgelbe, flache Nadeln bis Blättchen vom Schmp. 105° Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst orange-farben, wird aber bald grün. Ausbeute 40 % der Theorie.

9.110 mg Sbst.: 21.852 mg CO₂, 4.215 mg H₂O.
 C₁₅H₁₄O₅. Ber. C 65.69, H 5.11.
 Gef. » 65.41, » 5.18.

Der Körper wurde mit Essigsäure-anhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf die übliche Weise acetyliert. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet das Acetylderivat bräunliche, durchsichtige, tafelförmige Krystalle vom Schmp. 92°.

7.521 mg Sbst.: 17.804 mg CO₂, 3.380 mg H₂O.
 C₁₇H₁₆O₆. Ber. C 64.56, H 5.06.
 Gef. » 64.55, » 5.02.

Rostock und Karlsruhe, im April 1920.

111. Karl Freudenberg: Über Gerbstoffe, 4.: Daniel Peters: Hamamel-Tannin (II).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 26. März 1920.)

Die vor Jahresfrist mitgeteilte erste Untersuchung¹⁾ des in der Überschrift genannten krystallinischen Gerbstoffs hat ergeben, daß er die esterartige Verbindung von 2 Molekülen Gallussäure mit einem neuen, den Hexosen nahestehenden Zucker ist. Bei dem Versuch, die Gallussäure durch heiße Mineralsäuren vom Zucker abzulösen, war dieser stark in Mitleidenschaft gezogen worden; deshalb wurde

¹⁾ B. 52, 177 [1919].

das gelindere Mittel des fermentativen Abbaus versucht. Die Überlegenheit dieses Verfahrens über die Hydrolyse mit Säuren erwies sich bald. Sowohl Gallussäure wie Zucker wurden in besserer Ausbeute und reinerem Zustande gewonnen.

Aber trotz dieses Fortschritts war der Zucker zur näheren Untersuchung noch nicht reif, denn er erwies sich als ein Gemisch; deshalb konnten einige Reaktionen, die zu seiner Kennzeichnung ausgeführt wurden, nur unter ausdrücklichem Vorbehalt mitgeteilt werden. Dem weiteren Studium des Zuckers mußte daher eine gründliche Neubearbeitung seines Bereitungsverfahrens, insbesondere des noch wenig studierten Abbaus mit Tannase, vorangehen. Dieser Arbeit haben wir uns um so lieber unterzogen, als Ergebnisse von allgemeiner Bedeutung für die Gerbstoff-Chemie zu erwarten waren. Wir glauben nunmehr die Wirkungsweise der als Esterase erkannten Tannase so weit erforscht zu haben, daß dieses Ferment als ein sicheres und gewiß bald unentbehrliches Werkzeug der Gerbstoff-Chemie zu handhaben ist. Der Abbau unseres Gerbstoffes und die Isolierung der Spaltstücke läßt sich jetzt bei Temperaturen durchführen, die 40° nicht übersteigen. Über die vermutliche Konstitution des Zuckers, der nunmehr in einem weit besseren Zustande als früher vorliegt, wollen wir uns jede Äußerung versagen, bis sich mehr Beobachtungsmaterial angesammelt hat, denn die Bearbeitung nicht krystallisierender Kohlenhydrate erfordert, wie mehr als ein Beispiel lehrt, eine besonders kritische Bewertung des Experiments und vorsichtige Zurückhaltung der Spekulation.

Die Bereitung der Tannase mußte etwas abgeändert werden, da sich herausgestellt hat, daß den früheren Präparaten häufig eine geringe Menge der im Pilzauszug in Massen vorhandenen Glucose anhaftete.

Die Wirkung der Tannase kann in den ersten Stadien polarimetrisch verfolgt werden. Die spezifische Drehung des Gerbstoffes, $[\alpha]_D$, beträgt ungefähr +35°, die des Zuckers liegt zwischen -12 bis -15°. Da dieser etwa den dritten Teil des Moleküls ausmacht, müßte die spezifische Drehung im Verlauf des Abbaus von +35° auf -4 bis -5° zurückgehen. Tatsächlich konnte eine Abnahme der Drehung auf +2° festgestellt werden. Das Ende der Reaktion läßt sich aber nicht beobachten, weil sich die Lösung zum Schlusse gelb färbt und trübt. Immerhin konnte mit diesem Verfahren festgestellt werden, daß sich der Abbau in 1-proz. Lösung bei 40° etwa 5-mal so schnell vollzieht, als bei 20°.

Zu besseren Ergebnissen führte ein Titrationsverfahren. Das Hamameli-Tannin enthält keine freien Carboxylgruppen; die geringe Acidität, die es dennoch aufweist (1 g reagiert in Wasser nach Zusatz von 1.7—1.8 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge gegen Lackmus neutral), ist durch die Phenol-Hydroxyle verursacht. Am Schluß der Hydrolyse sind dagegen aus 1 g des Gerbstoffs nahezu 700 mg Gallussäure frei geworden, die 42—43 ccm Lauge verbrauchen. Davon werden 1—2 ccm von den Phenol-Hydroxyle, die übrigen von dem Carboxyl der Gallussäure beansprucht. Der Verlauf des Abbaus läßt sich infolgedessen an der Zunahme des Säure-Gehaltes verfolgen.

Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde festgestellt, daß eine Lösung, die mehr als 2.5 % wasserfreien Gerbstoff enthält, nicht vollständig abgebaut wird. Es ist offenbar die freiwerdende Säure, die der Tätigkeit des Fermentes vorzeitig ein Ende bereitet. Da geeignete Neutralisationsmittel fehlen, kann dieser schädigenden Wirkung der Säure nur durch Verdünnung begegnet werden. Bei geringeren Konzentrationen wird das Ende des Abbaus stets erreicht, aber die Stärke der Lösung ist noch von Einfluß auf die Schnelligkeit. Eine 2.5-proz. Lösung ist für das Ferment noch ungünstig, denn zum völligen Abbau sind etwa 24 Tage nötig, während eine 0.5-proz. Lösung unter sonst gleichen Bedingungen nach 5 Tagen abgebaut ist. Bei noch geringeren Konzentrationen ist keine weitere Beschleunigung zu beobachten. Der Abbau vollzieht sich also am glattesten in einer Lösung, die zum Schluß 0.35 % Gallussäure enthält. Zum Abbau genügen auf 100 Tle. Gerbstoff 2 Tle. Tannase; wenn weniger Ferment angewendet wird, verlangsamt sich die Reaktion. Die Menge der benötigten Tannase scheint übrigens bei den Ester Gerbstoffen stark zu schwanken, denn zur Zerlegung des chlorogensauren Strontiums in chinasaures Strontium und Kaffeesäure ist, wie unlängst mitgeteilt wurde, bedeutend mehr Tannase erforderlich¹⁾. Der Abbau des Hamameli-Tannins ist stets von einer schwachen Farbenerscheinung begleitet, die anfänglich farblose Flüssigkeit ist zum Schluß weingelb gefärbt. Der Vorgang ist ohne Zweifel einem in Spuren beigemengten oxydierenden Fermente zuzuschreiben. Vielleicht spielen noch andere Nebenreaktionen hinein, denn auch beim bestgelungenen Abbau bleibt ein geringer gerbstoff-artiger Rückstand, der nicht weiter zu zerlegen ist. Wir haben vergeblich versucht, dieses Produkt für sich allein durch Zugabe von frischer Tannase abzubauen. Da seine Menge aber weniger als 1 % beträgt, haben wir es später vernachlässigt.

Isolierung des Zuckers. Um den Zucker von diesem »Gerbstoffrest« und auch den letzten, durch Krystallisation und Ausäthern

¹⁾ B. 53, 232 [1920].

nicht zu entfernenden Resten der Gallussäure zu befreien, haben wir früher nach dem beim Tannin¹⁾ erprobten Verfahren bis zu $\frac{1}{2}$ Stunde mit Bleicarbonat und einfach basischem Bleiacetat kochen müssen. Durch dieses Verfahren, das der Glucose nicht zu schaden scheint, wird der höchst empfindliche Hamameli-Zucker stark verändert. Diese Schwierigkeit haben wir nunmehr dadurch überwunden, daß wir statt der Bleisalze Faser-Tonerde (gewachsene Tonerde nach H. Wislicenus²⁾) benutzen, die schon in der Kälte Gallussäure und Gerbstoffe adsorbiert, den Zucker dagegen unberührt läßt. Auch Kaffee- und Chlorogensäure werden restlos aufgenommen, Chinasäure dagegen nicht. Von dieser auswählenden Eigenschaft der Tonerde hat unlängst der eine von uns zur Isolierung der Chinasäure nach dem fermentativen Abbau der Chlorogensäure Gebrauch gemacht³⁾. Tannase wirkt auch auf die wäßrige Suspension der Adsorptionsverbindung von Tonerde mit Hamameli-Tannin oder chinesischem Tannin; nach kurzer Zeit tritt Zucker in die Lösung, während die Gallussäure derart fest an der Tonerde haften bleibt, daß die wäßrige Lösung nicht einmal durch Eisenchlorid angefärbt wird. Die Flüssigkeit bleibt dabei dauernd neutral. Leider haben wir bisher kein Mittel gefunden, um Gallussäure oder Gerbstoff von der Tonerde loszulösen. Vielleicht führt Methylierung oder Acetylierung zu diesem Ziele.

Das Tannase-Präparat wird bei dem geschilderten Vorgange gleichfalls zum Teil auf die Tonerde niedergeschlagen; damit soll über den Verbleib des wirksamen Bestandteils nichts ausgesagt werden.

Die Untersuchung des Zuckers mußten wir verschieben, da die Rinde lange Zeit nicht zu beschaffen war. Infolgedessen haben wir uns auf orientierende Versuche zur Beurteilung der Einheitlichkeit beschränkt. Bei der Titration mit Hypojodit nach Willstätter und Schudel⁴⁾ reagiert der Zucker nunmehr wie eine nahezu reine Aldo-hexose. Die verbrauchte Jodmenge beträgt 93 % von der für Glucose benötigten; das frühere Präparat verbrauchte nur etwa

¹⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 923 [1912].

²⁾ Fr. 44, 96 [1905]. Dieses bei E. Merck erhältliche Präparat läßt sich in vielen Fällen wie Tierkohle als Entfärbungsmittel verwenden, mit dem Vorteile, daß dabei die Wirkung an der Aufhellung der Lösung und Dunkel-färbung der Tonerde verfolgt werden kann. Auch in Gemeinschaft mit Tierkohle ist diese Tonerde von Nutzen. Wenn sie einer mit Tierkohle behandelten Lösung zum Schluß zugesetzt wird, nimmt sie die suspendierte Kohle auf, die dann nicht durch das Filter geht.

³⁾ B. 53, 232 [1920].

⁴⁾ B. 51, 780 [1918].

74 %. Da Ketosen unter den vorgeschriebenen Reaktionsbedingungen mit Hypojodit nicht reagieren, kann angenommen werden, daß dem früheren Präparat etwa 20 % Ketose beigemischt waren. Zu diesem Schlusse berechtigt die Feststellung, daß das neue Präparat nicht wie das frühere die Farbenreaktionen der Keto-hexosen zeigt. Die früher offengelassene Frage, ob eine Ketose oder Aldose vorliegt, ist demnach zugunsten einer letzteren entschieden. Die teilweise Umlagerung des Zuckers in eine Ketose war durch die Behandlung mit den Bleiverbindungen verursacht und blieb aus, als Tonerde angewendet wurde. Ob die noch bestehende Differenz gegenüber der Glucose durch einen selbst im Hochvakuum nicht zu entfernenden Rest von Wasser — der Zucker ist nach wie vor ein nicht kristallisierender Sirup —, durch eine andere indifferente Beimengung oder durch ein etwas höheres Molekulargewicht des Zuckers verursacht ist, läßt sich jetzt noch nicht entscheiden. Immerhin ergibt sich, wie schon früher geschlossen wurde, daß der Zucker den Hexosen näher steht als den Pentosen, die 120 % des für Glucose benötigten Hypojodits brauchen. Die Reaktionen auf Pentosen fielen wie damals negativ aus. Aber auch eine gewöhnliche Hexose scheint nicht vorzuliegen, denn der Zucker bildet keine Lävulinsäure. Die Spuren dieser Säure, die aus dem früheren Präparat gewonnen wurden, rührten von beigemischter Glucose her, die aus dem damaligen Tannase-Präparat stammte. Wie bereits früher mitgeteilt wurde, läßt sich der Hamameli-Zucker weder in Schleimsäure noch in Zuckersäure überführen. Daß andererseits ein echter Zucker vorliegt, erweist sein Verhalten gegen fuchsinschwellige Säure; er unterscheidet sich darin in keiner Weise von der Glucose oder Fructose. Fehlingsche Lösung wird reduziert; der Geschmack ist schwach süß.

Für die vorstehenden Versuche war die Reinheit des Ausgangsmaterials Vorbedingung. Wir haben das Bereitungsverfahren des Hamameli-Tannins verbessert, indem wir den Gerbstoff aus seiner neutralisierten wäßrigen Lösung mit Essigäther ausschütteln. Er kristallisiert nunmehr in schönen Nadeln und ohne die früher schwer fernzuhaltenden gallertigen Beimengungen.

Durch die verbesserte Bestimmung der Spaltstücke wurde die frühere Auffassung bestätigt, daß die Konstitution des Hamameli-Tannins vorläufig noch am besten durch die Formel einer Digalloyl-hexose ausgedrückt wird. Es kann sich dabei aber nur um eine angenäherte Formulierung handeln, denn die Elementarzusammensetzung des Gerbstoffs, wie er jetzt vorliegt, läßt vermuten, daß seine Konstitution komplizierter ist, als früher angenommen wurde.

Versuche¹⁾.

Bereitung der Tannase.

90 g des mit Aceton extrahierten, getrockneten *Aspergillus-Mycels*¹⁾ (aus 500 g Tannin) werden fein zerrieben, mit der doppelten Menge toluolhaltigem Wasser angerührt und nach einigen Stunden abgepreßt. Dieses Verfahren wird noch 4-mal wiederholt. Die vereinigte, im Vakuum auf 90—100 ccm eingeeengte wäßrige Lösung wird in kleinen Portionen unter Umschwenken mit dem doppelten Volumen 96-proz. Alkohols versetzt und die flockig ausfallende Tannase abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von 300 ccm des gleichen Alkohols ein Sirup aus, der nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit in 50 ccm Wasser gelöst wird. Bei vorsichtigem Zusatz von 100 ccm Alkohol fällt eine zweite Portion des pulvrigen Niederschlages, und aus dem Filtrat kann durch erneute, den obigen Vorschriften entsprechende Verarbeitung eine dritte, kaum mehr lohnende Fraktion, wieder in leichten Flocken, gewonnen werden. Die vereinigte Roh-Tannase wird in 100 ccm Wasser gelöst und in kleinen Portionen unter Schütteln mit 500 ccm Alkohol gefällt. Diese Reinigung wird einmal wiederholt. Die Ausbeute an Tannase beträgt 5—8 %. Sie reduziert Fehlingssche Lösung nicht, dagegen tritt Reduktion ein, wenn das Präparat vorher mit verdünnter Salzsäure gekocht war.

Der

Verlauf des Abbaus

wird in der folgenden Weise an der Zunahme des Säuregehalts verfolgt: Die Lösung der Tannase und des Gerbstoffs, dessen Krystallwasser-Gehalt vorher bestimmt ist, wird im Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen gebracht, mit Xylol überschieftet und bei 40—50° aufbewahrt. Zur Titration²⁾ wird eine Probe herausgehoben, die etwa 50 mg des ursprünglichen Gerbstoffs enthält. Für die zweite Titration wird der Kolben mit Wasser aufgefüllt und eine Probe entnommen, deren Gehalt sich aus dem angewendeten Gerbstoffe abzüglich der vorhergehenden Probe genau berechnen läßt. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, wird die Anzahl der verbrauchten ccm N_{10} -Alkalis so umgerechnet, als wenn jedesmal 1 g des angewendeten Materials titriert wäre. Der Endwert ist durchschnittlich 43 ccm (± 2).

Bestimmung der Spaltstücke.

9 g Gerbstoff (7.69 g wasserfrei) werden mit 0.14 g Tannase in 1500 ccm Wasser gelöst und 5 Tage bei 40—45° aufbewahrt. Wenn die Titration ergibt, daß der Abbau beendet ist, wird die ursprünglich farblose, jetzt weingelbe Lösung von einem unbedeutenden, flockigen Niederschlage befreit und unter stark vermindertem Druck

¹⁾ Auszug aus: D. Peters, Dissertation, Kiel 1920.

²⁾ K. Freudenberg, B. 52, 183 [1919].

³⁾ Tüpfelverfahren auf Lackmuspapier, B. 45, 922 [1912].

auf 10—12 ccm eingeeengt. Die auskrystallisierte Gallussäure wird abgesaugt und mit möglichst wenig Eiswasser gewaschen. Aus dem Filtrat läßt sich durch Einengen eine weitere Krystallisation erzielen. Es wird nach Entfernung der ausgeschiedenen Gallussäure 5-mal ausgeäthert. Der Äther nimmt etwas Gallussäure auf, die aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiert wird. Die vereinigten Mutterlaugen werden verdünnt, zur Sicherheit mit neuer Tannase versetzt und 5 Tage im Brutschrank aufbewahrt. Der Säuregehalt erfährt dabei eine kaum wahrnehmbare Steigerung, die innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Die Flüssigkeit wird wieder zum Sirup eingeeengt und zur Entfernung der letzten Reste der Gallussäure 30-mal ausgeäthert. Der Verdampfungsrückstand wird aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiert, mit den übrigen Gallussäure-Portionen vereinigt und wie diese an der Luft getrocknet. Die Ausbeute an krystallwasserhaltiger, schwach gefärbter Gallussäure beträgt, unter Hinzurechnung der bei den Titrationen entfernten Proben, 5.62 g; das sind, auf wasserfreie Säure umgerechnet, 66% des angewendeten Gerbstoffs. Für eine Digalloyl-hexose werden 70% berechnet.

Die rohe Zucker-Lösung wird von Äther befreit, mit Wasser auf 30—50 ccm verdünnt und mit 3 g Tonerde in Portionen unter Schütteln versetzt. Nach 15-stündigem Stehen zeigt eine filtrierte Probe nicht mehr die Färbung mit Eisenchlorid. Die Flüssigkeit wird durch ein Membranfilter gesaugt, und die Tonerde oftmals mit sehr viel Wasser gewaschen, bis eine Probe des ablaufenden Wassers die Fehlingsche Lösung nicht mehr reduziert. Die Zuckerlösung wird unter vermindertem Druck zur Sirupkonsistenz eingeeengt, mit Alkohol versetzt, so lange noch ein Niederschlag (Tannase) ausfällt, filtriert und wieder eingeeengt, zuletzt unter Zugabe von Wasser, damit aller Alkohol übergeht. Das Volumen der Lösung wird gemessen (11.6 ccm), und einer kleiner Teil zur Gebaltsbestimmung herausgehoben. Diese Probe wird im Porzellanschiffchen erst im Exsiccator, dann im Trockenapparat bei 0.5 mm und 67° über Phosphorpentoxyd getrocknet. 0.424 ccm enthielten 0.0916 g Zucker und 0.0001 g Asche. Daraus berechnen sich 2.51 g Zucker in 11.6 ccm. Dazu kommen noch 0.10 g aus den Titrationsproben. Zusammen 2.61 g oder 34.0% des Gerbstoffs. Für eine Digalloyl-hexose werden 37% berechnet. Die Differenz kann ihren Grund darin haben, daß der Zucker hartnäckig von der Tonerde festgehalten wird. Es darf aber auch nicht außer acht gelassen werden, daß dem Zucker vielleicht garnicht die Formel $C_6H_{12}O_6$ zukommt. Dann verschieben sich die für Gallussäure und Zucker berechneten Werte.

Prüfung des Zuckers.

Zur Titration mit Hypojodit wurde die Jodlösung (ungefähr $\frac{1}{10}$) auf reine Glucose eingestellt. 0.1 g Glucose verbrauchten 11.9—12.0 ccm dieser Lösung, zwei Proben des Hamameli-Zuckers verschiedener Darstellung brauchten für 0.1 g Sbst. 10.9 und 11.3 ccm der gleichen Jodlösung.

Die Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure verläuft genau wie bei Glucose und Fructose. Die drei Zucker geben zuerst keine Färbung; im Wasserbad tritt bald eine schwache Rosafärbung auf, die beim Erkalten verschwindet. Nach 10 Min. zeigen die Zucker im Wasserbade eine starke Rotfärbung, die beim Erkalten nachläßt. Die Probe auf Keto-hexosen mit Resorcin und alkoholischer Schwefelsäure nach Seliwanoff und Pinoff¹⁾ verlief negativ. Bei der Phloroglucin-Reaktion auf Pentosen²⁾ verhielt sich der Zucker wie Glucose, jedoch mit dem Unterschiede, daß die Humin-Abscheidung nicht so stark war.

Gewinnung des Hamameli-Tannins.

2 kg grob gemahlene Rinde werden mit xylol-haltigem Wasser kalt erschöpft und die Auszüge unter vermindertem Druck auf 150 ccm eingeengt. Man vermischt mit 300 ccm Aceton in kleinen Portionen und gießt vom dunkelgefärbten Sirup ab. Der Sirup wird noch 2-mal mit je 100 ccm Aceton ausgelaugt. Die Aceton-Auszüge werden vereinigt und mit dem gleichen Volumen Äther in kleinen Portionen unter Umschütteln versetzt. Dabei fällt ein gelbes Öl aus. Die Äther-Aceton-Lösung wird durch ein trockenes Filter davon abgossen, und der ölige Rückstand zunächst mit 150, dann noch 2-mal mit je 100 ccm Aceton ausgeschüttelt. Diese Aceton-Lösung versetzt man wie die erste mit Äther, filtriert und vereinigt sie mit der ersten Mischung. Die Äther-Aceton-Lösungen werden im Vakuum eingeengt, zuletzt unter Zugabe von Wasser. Der dicke Sirup wird mit einer starken Kaliumcarbonat-Lösung versetzt, bis ein Tropfen der Lösung nach der Verdünnung gegen Lackmuspapier neutral reagiert. Nun wird mit Essigäther ausgeschüttelt, und zwar das erstemal mit 75 ccm, dann noch 14-mal mit je 25 ccm. Die Auszüge werden durch ein trocknes Filter gegossen und im Vakuum eingedampft, zuletzt nach Zugabe von Wasser. Der dünne Sirup, der von Essigäther befreit sein muß, bleibt, mit einigen Tropfen Chloroform versetzt, bis zu 10 Tagen auf

¹⁾ Tollens, in Abderhaldens Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden, 2, 110 (Berlin-Wien, 1910).

²⁾ Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, 3. Aufl., 133 (Leipzig, 1914).

Eis der Krystallisation überlassen. Die abgessaugten Nadeln werden mit wenig Wasser gewaschen, in der 10-fachen Menge heißem Wasser gelöst und kalt durch ein lockeres Talkpolster gesaugt, um eine fettige Trübung zu entfernen. Aus dieser Lösung krystallisiert der Gerbstoff in weißen, haarfeinen Nadeln. Die Ausbeute wechselt mit den verschiedenen Rindenproben und beträgt 6—16 g (0.3—0.8%). Der lufttrockene Gerbstoff enthält 17.9% Krystallwasser, das bei 100° unter 15 mm Druck rasch entweicht.

0.1571 g, 0.1575 g, 0.1574 g entwässerte Sbst.: 0.2875 g, 0.2887 g, 0.2876 g CO₂, 0.0621 g, 0.0621 g, 0.0614 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₁₄ (484.26, Digalloyl-hexose). Ber. C 49.58, H 4.16.

C₂₂H₂₂O₁₅ (526.29). » » 50.18, » 4.21.

Gef. C 49.93, 50.01, 49.85, H 4.42, 4.41, 4.37.

Diese Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff sind um einige Zehntelprocente höher als bei den Präparaten früherer Darstellung.

Für die Untersuchung haben uns aus dem van't Hoff-Fonds Mittel zur Verfügung gestanden, wofür wir auch an dieser Stelle unsern aufrichtigen Dank aussprechen.

112. Ignaz Bloch und Max Bergmann: Über Trisulfide und Tetrasulfide einiger Carbonsäuren¹⁾. (VI. Mitteilung über Wasserstoffpersulfide.)²⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. April 1920.)

Im Anschluß an die Darstellung der reinen Wasserstoffpersulfide, des Hydrodisulfids, H₂S₂, und des Hydrotrisulfids, H₂S₃, durch I. Bloch und F. Höhn³⁾ suchten wir unsere Kenntnis über persulfidartige Substanzen durch die Darstellung und Charakterisierung weiterer Verbindungen mit Schwefelkette zu vertiefen. Zum Studium wählten wir zunächst solche Stoffe, welche den Schwefelkomplex

¹⁾ Die Versuche, welche dieser Mitteilung zugrunde liegen, wurden zum größten Teil schon vor 9 Jahren ausgeführt und in der Dissertation von M. Bergmann (Berlin 1911) niedergelegt. Aus äußeren Gründen waren wir bisher verhindert, sie zum gewünschten Abschluß zu bringen. Da wir auch in nächster Zeit nicht dazu in der Lage sein werden, teilen wir jetzt die bisherigen Ergebnisse mit.

²⁾ V. Mitteilung: J. pr. [2] 82, 473 - 519 [1910].

³⁾ B. 41, 1961, 1971 und 1975 [1908]; ebenda Bloch, S. 1930.