

Während im sichtbaren Teil des Spektrums auch die stärksten Samariumstreifen nicht mehr zu bemerken waren, zeigten die Photographie bei größerer Schichtdicke noch schwache Absorptionsstreifen des Samariums im Ultraviolett (417, 402, 375, 362).

Das sichtbare Absorptionsspektrum des Europiums ist zwar verhältnismäßig schwach, aber sehr einfach und besonders charakteristisch durch seine schmalen scharfen Linien; vielleicht wird es als erstes bei der theoretischen Deutung der Absorptionsspektren der seltenen Erden eine Rolle spielen.

Meine Untersuchungen wurden von der Bayerischen Akademie der Wissenschaften aus Mitteln der Koenigs-Stiftung zum Adolfov-Baeyer-Jubiläum unterstützt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank sage.

München, im Juli 1920.

205. Karl Freudenberg: Über Gerbstoffe.

6.: Bruno Fick: Chebulinsäure (II.)¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. Juli 1920.)

Die krystallinische Chebulinsäure, ein wesentlicher Bestandteil der als Gerbmittel dienenden Myrobalanen, läßt sich, wie früher gezeigt wurde, durch heißes Wasser in einen krystallisierten Spaltgerbstoff und eine amorphe Säure zerlegen, die in Form ihres krystallinischen Thalliumsalzes isoliert wird. Wir können jetzt über diese Spaltstücke nähere Angaben machen.

Die Vermutung, daß in dem Spaltgerbstoffe eine Di-galloylglucose vorliegt, hat sich bestätigt. Der fermentative Abbau, bei dem sich die unlängst am Hamameli-Tannin²⁾ gesammelten Erfahrungen bewährt haben, verläuft völlig eindeutig: Sowohl die Zunahme der Acidität, wie auch das Mengenverhältnis der entstehenden Gallussäure und Glucose kann nur durch die Annahme einer Digalloylglucose erklärt werden. Damit stimmen überein die Ergebnisse der Elementaranalyse des Spaltgerbstoffs wie seines schön krystallisierenden Acetylderivates, ferner sein Molekulargewicht, das sich in siedendem Aceton messen läßt.

¹⁾ I. Mitteilung: K. Freudenberg, B. 52, 1238 [1919]. — Angaben über die Darstellung der Chebulinsäure finden sich bei Paobler und Hoffmann, Lederindustrie (Lodertechnische Rundschau) 1913, 129. Vgl. ferner K. Freudenberg, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe, S. 86 (Berlin 1920).

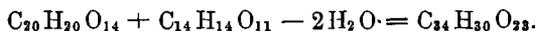
²⁾ B. 53, 953 [1920].

In der Digalloyl-glucose haben wir zum erstenmal einen echten Gerbstoff in Händen, dessen Molekülgröße durch chemische Methoden einwandfrei festgelegt werden konnte. Die Tatsache, daß durch das Siedeverfahren in Aceton das gleiche Molekulargewicht ermittelt wurde, beweist die Anwendbarkeit dieses Verfahrens auf Gerbstoffe überhaupt. Wir haben diese Erfahrung bereits auf die Chebulinsäure selbst übertragen und werden über Ergebnisse an anderen Gerbstoffen demnächst berichten.

Die Digalloyl-glucose wird weder von Emulsin, Phaseolunataase noch von Hefeauszug angegriffen. Wir möchten daraus schließen, daß keiner der beiden Gallussäurereste mit dem Zucker in derselben Beziehung steht, wie die Gallussäure in der von Gilson¹⁾ aufgefundenen, von E. Fischer und M. Bergmann²⁾ synthetisierten 1-Galloyl- β -glucose; denn diese reagiert mit den genannten Fermentkomplexen. Vielleicht liegt ein Derivat der α -Glucose vor, wahrscheinlich ist aber die 1-Stellung des Zuckers unbesetzt. Vermutlich haftet an dieser Stelle die Spaltsäure.

Die Untersuchung der Spaltsäure ist noch nicht abgeschlossen. Die Säure kristallisiert in freiem Zustande nicht. Außer dem kristallisierten Thalliumsalze wurde nur in der Brucin-Verbindung ein kristallinischer Abkömmling gefunden. Die Zusammensetzung dieser beiden Salze weist auf eine 2-basische Säure $C_{14}H_{14}O_{11}$ hin. Vielleicht enthält sie noch eine dritte, schwächer saure Gruppe, denn ihr durch Titration gegen Lackmus bestimmtes Äquivalentgewicht paßt etwa auf $\frac{1}{3} C_{14}H_{14}O_{11}$. Bei der Destillation unter vermindertem Druck entsteht Pyrogallol.

Die angenommene Formel $C_{14}H_{14}O_{11}$ läßt sich mit der Zusammensetzung der Chebulinsäure in Einklang bringen, wenn in dieser die Vereinigung der Digalloyl-glucose $C_{20}H_{20}O_{14}$ mit der Säure $C_{14}H_{14}O_{11}$ unter Austritt von zwei Mol Wasser gedacht wird:



Eine solche neue Formel der Chebulinsäure würde C 50.67 und H 3.75 verlangen; nach zuverlässigen Literaturangaben³⁾ sind tatsächlich im Durchschnitt C 50.60 und H 3.65 gefunden worden. Die Bestimmung des Molekulargewichts durch Titration und Siedeverfahren in Aceton ergab Werte, die mit dem geforderten (806) völlig in Einklang stehen. Wir glauben deshalb, daß die Formel $C_{34}H_{30}O_{23}$ der Wirklichkeit wesentlich näher kommt als die früher von anderen angenommenen ($C_{28}H_{24}O_{19}$ und ähnliche⁴⁾). Die in der I. Abhandlung

¹⁾ Bull. Acad. med. Belg. [4] 16, 827 [1902]. ²⁾ B. 51, 1798 [1918].

³⁾ Vgl. B. 52, 1238 [1919]. ⁴⁾ B. 52, 1239 [1919].

geschilderten Vorgänge bei der Spaltung der Chebulinsäure passen in befriedigender Weise in diesen Rahmen.

Wir behalten jedoch die Möglichkeit im Auge, daß der Spaltsäure das halbe Molekulargewicht zukommen könnte — wenn auch die Zusammensetzung der Salze weniger gut zu einer solchen Formel, etwa $C_7H_6O_6$, passen und die Erklärung der optischen Aktivität Schwierigkeiten machen würde. In der Chebulinsäure müßten alsdann zwei solcher Moleküle angenommen werden. Es ließe sich auch vermuten, daß ein Gemisch vorliegt, vielleicht der Säuren $C_7H_6O_6$ und $C_7H_8O_5$. Das würde manche Eigenschaft der »Spaltsäure« erklären und mit anderen Beobachtungen, zum Beispiel mit dem Mengenverhältnis der bei der Hydrolyse entstehenden Abbauprodukte der Chebulinsäure, nicht schlecht in Einklang zu bringen sein. Schließlich muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß ein drittes, leicht abspaltbares Molekül Gallussäure in der Chebulinsäure vorhanden ist.

Versuche.¹⁾

Abbau der Chebulinsäure.

Die Lösung von 236 g lufttrockner Säure (= 200 g wasserfrei) in 8 l Wasser wurde in 5 Teilen 22 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, dann im Laufe von 4 Stdn. auf dem Wasserbade auf 500 ccm eingedampft und im Extraktionsapparat mit Äther von der Hauptmenge der Gallussäure befreit. Darauf wurde auf das halbe Volumen eingedampft und der Rest der Gallussäure bis zum Verschwinden der Cyankalium-Reaktion entfernt. Die aus dem Äther gewonnene Gallussäure wurde aus Wasser umkrystallisiert und wog nach der Aufarbeitung der Mutterlauge lufttrocken 39 g (= 35 g wasserfrei). Die von der Gallussäure befreite Lösung blieb unverdünnt 8 Tage bei 0° stehen und setzte dabei die Hauptmenge der Di-galloyl-glucose krystallinisch ab. Das Filtrat wurde auf 300 ccm gebracht und mit 828 ccm $n/2$ -Thalliumbicarbonat-Lösung²⁾ soweit neutralisiert, daß noch eine schwach saure Reaktion mit Lackmuspapier erkennbar blieb. Unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung entstand ein körniger, brauner Niederschlag, der abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Versuche, daraus krystallisierte Bestandteile zu gewinnen, blieben erfolglos. Das hellgelbe Filtrat blieb 2 Tage auf Eis stehen und wurde nach erneuter Filtration unter vermindertem Druck auf 400 ccm eingengt. Zur Entfernung der letzten Anteile an Digalloyl-glucose, die unter diesen Bedingungen nicht niedergeschlagen wird, wurde sogleich in gelinder Wärme 6-mal mit je 75 ccm neutralem Essigäther ausgeschüttelt. Aus den Essigäther-Auszügen wurden noch 2 g Digalloyl-glucose gewonnen; sie wurden aus Wasser umkrystallisiert und der Hauptportion zugefügt, die nunmehr lufttrocken 79 g wog oder 67 g wasserfrei.

¹⁾ Auszug aus: Br. Fick, Dissertation, Kiel 1920.

²⁾ B. 52, 1511 [1919].

Während der Behandlung mit Essigäther begann die Abscheidung des fast farblosen, krystallisierten Thalliumsalzes der Spaltsäure. Der zuletzt in der wäßrigen Schicht noch gelöste Essigäther wurde mit Äther, der frisch vom Natrium abgedossen war¹⁾, herausgelöst, und der Äther sogleich im Vakuum abgezogen. Nach 24 Std. wurde das Salz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Nach der Aufarbeitung der Mutterlaugen wurden 70 g wasserhaltiges Salz (66 g trocken) gewonnen.

Auf 1 g Chebulinsäure umgerechnet, wird bei diesem Abbau für den amorphen Thalliumniederschlag soviel Thallium verbraucht, wie 20.7 ccm n_{10} -Lösung entspricht. Die Menge der als krystallisiertes Thalliumsalz isolierten Spaltsäure kommt 8.7, die der ausgeätherten Gallussäure 10.7 ccm n_{10} gleich (1 g Gallussäure = ca. 61 ccm n_{10}). Zusammen 40.1 ccm, ein Wert, der mit den früher gefundenen hinreichend übereinstimmt und beweist, daß kein Anteil entgangen ist.

200 g Chebulinsäure	ergaben 67 g Digalloyl-glucose	= 0.56 Mol ²⁾
	35 » Gallussäure	= 0.83 »
	31 » Spaltsäure	= 0.35 »

In den 67 g Digalloyl-glucose sind enthalten:

47 » Gallussäure	= 1.11 »
25 » Glucose	= 0.56 »

Also ist fast alle Gallussäure (1.94 statt 2 Mol) und etwas über die Hälfte der Glucose wiedergefunden. Es fehlt:

0.06 Mol Gallussäure
0.44 » Glucose
0.65 » Spaltsäure

Die fehlende Glucose kann teils frei, teils als nicht krystallisierende Monogalloyl-glucose mit den Resten der Gallussäure in den Mutterlaugen des krystallinischen Thalliumsalzes geblieben sein, es ist aber eher anzunehmen, daß sie mit der Hauptmenge (0.65 Mol) der Spaltsäure in dem amorphen Thalliumniederschlag steckt, über den wir noch keine klaren Vorstellungen gewinnen konnten.

Chebulinsäure spaltet bei 100° in Wasser kein Kohlendioxyd und keine flüchtige Säure ab. Ein krystallinisches Natriumsalz, wie es W. Richter³⁾ beschreibt, haben wir nicht gewinnen können und halten es für ausgeschlossen, daß es unter den von Richter angegebenen Bedingungen entstehen kann.

Entwässerte Chebulinsäure wurde in wäßrigem Aceton titriert

¹⁾ Unreiner Äther reagiert mit Thallosalzen; Lamy, A. ch. [4] 3, 373 [1864].

²⁾ Wenn die Formel $C_{34}H_{30}O_{23}$ für Chebulinsäure und $C_{14}H_{14}O_{11}$ für die Spaltsäure richtig ist

³⁾ Arb. a. d. Pharm. Inst. Berlin 9, 85 [1912]; Diss., Erlangen 1911.

(Tüpfelprobe auf Lackmus). 1 g entsprach 13.9—14.2 ccm n_{10} -Lösung. Da nach früheren Erfahrungen¹⁾, die im Folgenden an der Digalloyl-glucose ihre Bestätigung fanden, auf die Phenol-Hydroxyle 1.5—1.7 ccm entfallen, bleiben für das Carboxyl der Chebulinsäure im Mittel 12.5 ccm. Daraus berechnet sich ein Molekulargewicht von etwa 800.

Das Molekulargewicht der entwässerten Säure wurde in siedendem Aceton bestimmt und etwas höher gefunden, als Adolphi, Thoms und Richter beobachteten, die 634 bis 756 angaben²⁾.

0.3543 g Sbst. in 8.21 g Aceton:	0.097°	Erhöhung;	mithin Mol.-Gew.	761
0.5663 » » » 11.76 » » :	0.101°	»	»	815
			Gefunden im Mittel	788
			$C_{34}H_{30}O_{23}$. Berechnet	806

Di-galloyl-glucose.

Die Lösung von 20 g Rohprodukt in 300 ccm warmem Wasser wird abgekühlt, mit Thalliumbicarbonat-Lösung nahezu neutralisiert, filtriert und im Vakuum zum dünnen Sirup eingeeengt. Dieser wird mit neutralem Essigäther erschöpft und der Essigäther unter vermindertem Druck verjagt, zuletzt nach Zugabe von Wasser. Der Gerbstoff krystallisiert aus Wasser in farblosen, feinen Nadelchen (15 g). Zur Analyse wird nochmals aus Wasser umkrystallisiert und bei 100° und 15 mm Druck über Phosphorperoxyd zur Konstanz getrocknet. Der Gewichtsverlust an Krystallwasser beträgt 15.32%.

0.1426 g Sbst.: 0.2584 g CO_2 , 0.0545 g H_2O . — 0.1846 g Sbst.: 0.3342 g CO_2 , 0.0719 g H_2O .

Digalloyl-glucose, $C_{20}H_{20}O_{14}$ (484.26).

Ber. C	49.58,	H	4.16.
Gef. »	49.42, 49.38,	»	4.28, 4.35.

Das Molekulargewicht des entwässerten Gerbstoffs wurde in siedendem Aceton bestimmt.

0.5293 g Sbst., 13.39 g Aceton:	0.147°	Erhöhung,	mithin Mol.-Gew.	460
0.3375 » » , 13.39 » » :	0.088°	»	»	490
			Durchschnitt	475
			Ber.	484

Zu der früheren Beschreibung ist nachzutragen, daß sich die Digalloyl-glucose in Ammoniak mit roter Farbe löst, die sofort in gelb umschlägt und beim Schütteln im Reagensglase wiederkehrt. Die Cyankalium-Reaktion ist sehr schwach und vermutlich auf abgespaltene Gallussäure zurückzuführen.

Der Abbau mit Tannase wurde genau wie am Hamameli-Tannin durchgeführt und war nach 6 Tagen beendet. Zur Neutrali-

¹⁾ B. 53, 955 [1920].

²⁾ Vergl. B. 52, 1238 [1919].

sation von 1 g des Gerbstoffs waren zuletzt 42.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge nötig, während eine abgebaute Digalloyl-glucose 41.1 ccm verlangt; die Differenz von 1.5 ccm wird von den Phenol-Hydroxylen bestritten, wie dies auch am Hamameli-Tannin festgestellt war¹⁾. Nach Entfernung der Hauptmenge der Gallussäure ließ sich auf Zusatz von neuer Tannase keine Steigerung der Acidität mehr wahrnehmen.

Zur Feststellung der Versuchsfehler wurde ein Gemisch von Gallussäure und Glucose, das genau den Bestandteilen einer Digalloyl-glucose entsprach, mit Tannase unter den gleichen Bedingungen angesetzt und ebenso aufgearbeitet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Zur Anwendung kamen 5 g Gerbstoff, in 1 l Wasser gelöst und einmal 0.1 g, dann 0.05 g Tannase.

	Gallussäure wasserfrei %	Glucose %				Summe
		gravi- metrisch	titri- metrisch	polari- metrisch	Durch- schnitt	
Digalloyl-glucose gefunden	69.4	35.4	35.3	32.6	34.4	103.8
Gemisch von 70.2 Tln. Gallussäure u. 37.2 Tln. Glu- cose gefunden	68.2	35.6	35.0	34.4	35.0	103.2
Digalloyl-glucose berechnet	70.2	37.2	37.2	37.2	37.2	107.4

Ebenso wie bei den Versuchen am Hamameli-Tannin blieb bei der Hydrolyse der Digalloyl-glucose ein sehr geringer, gerbstoffartiger Rückstand. Er trat aber auch bei der Aufarbeitung des Gemisches von Gallussäure und Glucose auf. Wir haben seine Entstehung früher der Einwirkung einer in Spuren beigemenigten Oxydase zugeschrieben, glauben aber jetzt, den Luftsauerstoff allein dafür verantwortlich machen zu können, da sich eine Gallussäure-Lösung bei längerem Stehen stets gelb färbt. Um die Menge zu bestimmen, haben wir in dem geschilderten Vergleichsversuche die Tonerde vor und nach ihrer Verwendung gewogen und festgestellt, daß die Menge dieses Zersetzungsproduktes etwa $\frac{1}{2}$ % des angewendeten Gemisches von Gallussäure und Zucker beträgt. Diese Zahl ist sogar als ein Höchstwert zu betrachten, da auch ein Teil der Tannase auf die Tonerde niedergeschlagen wird.

¹⁾ B. 53, 955 [1920].

Mit der aus dem Gerbstoffe gewonnenen Zuckerlösung wurde Glucosazon hergestellt. Der unveränderte Gerbstoff gab mit Phenylhydrazin nur ölige Produkte.

Acetylderivat: Di-(triacetyl-galloyl)-triacetyl-glucose.

10 g entwässert Gerbstoff lieferten bei der Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin, die genau nach einer Vorschrift von E. Fischer und M. Bergmann¹⁾ ausgeführt wurde, in guter Ausbeute ein Rohprodukt, das durch wiederholte Krystallisation aus Methyl- oder Äthylalkohol in derben Nadeln erhalten wurde und bei 177—179° (unkorr.) schmilzt. Das Acetylderivat ist in Äther und Tetrachlorkohlenstoff schwer, in Aceton und Eisessig leicht löslich.

0.2252 g Sbst.: 0.4374 g CO₂, 0.0948 g H₂O. — 0.2700 g Sbst.: 0.5227 g CO₂, 0.1088 g H₂O.

C₂₀H₁₁O₁₄(COCH₃)₃ = C₃₈H₃₃O₂₃ (862.5). Ber. C 52.89, H 4.44.

Gef. » 52.97, 52.80, » 4.71, 4.51.

Die spez. Drehung in Aceton, $[\alpha]_D$, beträgt + 40.7° (± 1°).

Verhalten der Di-galloyl-glucose gegen Emulsin, Phaseolunatase und Hefe.

1 g Gerbstoff und 0.5 g Emulsin wurden in 200 ccm Wasser mit Xylol überschichtet 6 Tage bei 40° aufbewahrt. Die Acidität, auf 1 g Gerbstoff berechnet, war dabei von 2 ccm $\frac{1}{10}$ -Lösung auf 3 ccm gestiegen; die Änderung liegt innerhalb der Versuchsfehler und ist so gering, daß von einer spaltenden Wirkung des Emulsins nicht gesprochen werden kann.

Die Lösung von 1 g Gerbstoff und 0.4 g Phaseolunatase²⁾ in 200 ccm Wasser verhielt sich ebenso.

Zur Prüfung mit Hefeauszug³⁾ wurde die Lösung von 2.5 g Gerbstoff mit Saft aus 8 g getrockneter Preßhefe auf 500 ccm aufgefüllt und unter Xylol bei 30° aufbewahrt. Eine nach 6 Tagen festgestellte geringe Säurezunahme fand ihre Erklärung in der Säurebildung des Hefesafts, wie ein Versuch ohne Gerbstoff lehrte.

Spaltsäure.

Die Lösung von 60 g exsiccatorrocknem, rohem Thalliumsalz in 500 ccm warmem Wasser wird mit 30 ccm 5-n. Salzsäure versetzt und die Hauptmenge des Thallochlorids abfiltriert. Die im Vakuum auf 50 ccm eingeeengte Flüssigkeit wird mit 150—200 ccm Aceton und mit soviel $\frac{1}{10}$ -Salzsäure versetzt, bis alles Thallium ausgefallen und in der überstehenden Lösung weder das Metall noch Chlor nachweisbar ist. Jetzt wird im Vakuum zum Sirup eingeeengt, mit Wasser aufgenommen und abermals konzentriert.

¹⁾ B. 51, 1797 [1918].

²⁾ Wir sind Hrn. Dr. H. Fischer für die Überlassung des Präparates zu Dank verpflichtet.

³⁾ Lebedew, Bl. [4] 9, 744 [1911]; H. 73, 447 [1911].

Zur Reinigung der sirupösen Flüssigkeit dient das Brucin-Salz. Die Lösung von 16 g Brucin in 100—150 ccm warmem Methyl- oder Äthylalkohol wird mit der Lösung von 8 g der Säure in 10—20 ccm Wasser versetzt. Der farblose, zähe Niederschlag wird bald fest und läßt sich durch mehrmalige Krystallisation aus 800—900 ccm heißem Wasser in Form gut ausgebildeter Spieße erhalten. Ausbeute 18 g.

Zur Analyse wurde das mehrmals umkrystallisierte Salz bei 100° und 15 mm über Phosphorperoxyd vom Krystallwasser befreit.

0.1749 g Sbst.: 0.4009 g CO₂, 0.0913 g H₂O. — 0.1696 g Sbst.: 0.3906 g CO₂, 0.0890 g H₂O. — 0.1403 g Sbst.: 0.3224 g CO₂, 0.0740 g H₂O. — 0.1374 g Sbst.: 0.3171 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 0.2417 g Sbst.: 10.5 ccm N (22°, 763 mm, 33% KOH). — 0.2453 g Sbst.: 10.2 ccm N (23°, 763 mm, 33% KOH). — 0.1465 g Sbst.: 6.3 ccm N (19°, 758 mm, 33% KOH). — 0.1435 g Sbst.: 6.1 ccm N (19°, 758 mm, 33% KOH).

C₇H₆O₆(C₂₃H₂₆O₄N₂) = C₃₀H₃₂O₁₀N₂ (580.4). Ber. C 62.04, H 5.56, N 4.83.

C₁₄H₁₄O₁₁(C₂₃H₂₆O₄N₂)₂ = C₆₀H₆₆O₁₉N₄ (1146.9).

» • 62.80, » 5.80, » 4.88.

Gef. » 62.51, » 5.82, » 4.94.

» » 62.81, » 5.87, » 4.71.

» » 62.67, » 5.90, » 4.93.

» » 62.94, » 5.91, » 4.88.

Das Salz ist in Wasser und Alkoholen sehr schwer löslich, es färbt sich von 200° an dunkel und schmilzt unter Zersetzung etwa 50° höher.

Zur Zerlegung werden 18 g des Salzes in warmer, methylalkoholisch-wäßriger Lösung mit der sehr verdünnten, wäßrigen Lösung von reinstem Bleiacetat versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Das amorphe Bleisalz wird abgesaugt, mit viel Wasser und Alkohol gewaschen, in viel Wasser suspendiert und erst kalt, dann heiß mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Bleisulfid wird unter vermindertem Druck vom Schwefelwasserstoff befreit und erneut mit Bleiacetat gefällt. Zur Entfernung der letzten Reste des sehr hartnäckig anhaftenden Brucins wird der Niederschlag sehr gründlich mit Wasser und 96-proz. Alkohol ausgewaschen, bis kein Stickstoff mehr nachgewiesen werden kann und die Prüfung mit Salpetersäure die Abwesenheit von Brucin ergibt. Der Niederschlag wird noch feucht mit viel Wasser angerührt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat im Vakuum zum Sirup eingedampft. Beim längeren Stehen im Vakuum-Exsiccator wird eine zerreibbare, hygroskopische Masse erhalten.

Die über das Brucin-Salz gereinigte, brucin-freie Säure wird in das Thalliumsalz übergeführt. Es fällt krystallinisch aus, wenn die wäßrige Säurelösung mit Thalliumbicarbonat-Lösung nahezu neutralisiert wird. Zur Reinigung wird mit der 5—10-fachen Menge heißen Wassers übergossen, auf Zimmertemperatur abgekühlt, sobald Lösung eingetreten ist, und sofort von einer geringen milchigen

Trübung filtriert. Das Salz bildet farblose Spieße. Es wird unter 15 mm Druck bei 100° über Phosphorpenoxyd vom Krystallwasser befreit.

0.3245 g Sbst.: 0.2826 g TlJ¹⁾. — 0.3056 g Sbst.: 0.2662 g TlJ. — 0.1923 g Sbst.: 0.1672 g TlJ. — 0.1885 g Sbst.: 0.1643 g TlJ. — 0.2363 g Sbst.: 0.1892 g CO₂, 0.0358 g H₂O. — 0.2148 g Sbst.: 0.1699 g CO₂, 0.0344 g H₂O.

C ₇ H ₅ O ₆ Tl (389.04).	Ber. C 21.60,	H 1.30,	Tl 52.44.
C ₁₄ H ₁₂ O ₁₁ Tl ₂ (764.10).	Ber. » 21.99,	» 1.58,	» 53.40.
	Gef. » 21.82, 21.58,	» 1.69, 1.72,	» 53.67, 53.69, 53.59, 53.72.

Versuche, die Säure zu acetylieren, methylieren und carbo-methoxylieren, haben bisher zu keinem greifbaren Ergebnis geführt, ebensowenig die Einwirkung von Säuren und Alkalien. Besser verlief die Destillation unter vermindertem Druck.

1 g der Säure wurde mit Seesand vermischt und unter 12 mm aus einem Bade von 320—340° destilliert. Die in geringer Menge übergehenden, farblosen Krystalle wurden nach Schmelzpunkt, Löslichkeit und Farbenreaktionen mit salpetriger Säure und mit Eisensalzen als Pyrogallol erkannt.

Die Spaltsäure wird in wäßriger Lösung von Fasertonerde aufgenommen und von Aceton aus der Adsorptionsverbindung nicht herausgelöst.

Zur Neutralisation von 1 g der über das Brucin- und Thalliumsals gereinigten Säure sind etwa 84 ccm $\frac{1}{10}$ -Alkali nötig.

Der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften sind wir zu Dank verpflichtet für die Gewährung von Mitteln aus dem allgemeinen Fonds zur Förderung chemischer Forschungen (Leo-Gans-Spende).

¹⁾ Long, Journ. of anal. Chem. 2, 243; Fr. 30, 343 [1891].