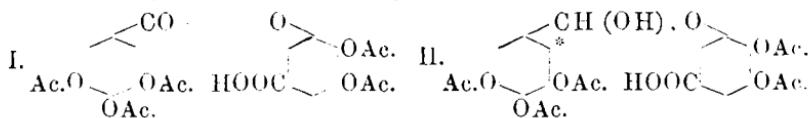


167. M. Nierenstein: Zur Konstitutionsfrage des Tannins.

(V. Mitteilung¹⁾).

(Eingegangen am 15. März 1909.)

Wie schon früher in diesen »Berichten« mitgeteilt, läßt sich Pentaacetyl-tannin (I.) (Schmp. 203—206°) zu Pentaacetyl-leukotannin (II.) (Schmp. 166°), dem zweiten Bestandteil des Tannin-Gemenges, reduzieren und dieses sich wiederum mittels Acetylchlorid in Pyridin zu Hexaacetyl-leukotannin (Schmp. 157—159°) weiteracetylieren.



Eine weitere Untersuchung des Acetylleukotannins — es wurden das durch Reduktion und auch das in dem Tannin-Gemenge natürlich vorkommende Produkt getrennt bearbeitet — ergab Folgendes: 1. Bei der Verseifung des Acetylleukotannins mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Gallusaldehyd und Gallussäure; der Aldehyd wurde durch vorbergehendes Methylieren als Trimethylgallusaldehyd identifiziert und stimmte in allen seinen Eigenschaften mit dem von Mauthner synthetisch erhaltenen Trimethyllderivat überein. 2. Oxydiert man Acetylleukotannin in essigsaurer Lösung mit Kaliumpersulfat und verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich ein tiefrotes Pulver, das bei der Zinkstaub-Destillation Naphthalin liefert und Verbrennungswerte gibt, die auf einen höheren Kohlenstoffgehalt als Purpurogallin und Purpurogallincarbonsäure, denen bekanntlich der Naphthalinkern zugrunde liegt, schließen lassen. Um so den eventuellen genetischen Zusammenhang mit denselben anzudeuten, wird für dieses Oxydationsprodukt des Leukotannins — Tannin gibt bekanntlich unter denselben Bedingungen Ellagsäure — der Name Purpurotannin vorgeschlagen. Neben dem Purpurotannin entsteht auch, und zwar in kleiner Menge, Ellagsäure, die wahrscheinlich der Gallussäure entstammt. Die Bildung von Naphthalin bei der Zinkstaub-Destillation ist um so mehr auffallend, als ich²⁾ aus Rufiquebrachosäure und dem Phlobapheu der Quebrachobogerbsäure seinerzeit Anthracen erhalten habe, so daß wir bei der Oxydation von Leukotannin das Zustandekommen eines Tannin-Phlobaphens nicht annehmen können, wie sehr auch dieses erwünscht sein dürfte, da wir so die beiden Gerbstoffklassen, d. h. die Pyro-

¹⁾ Diese Berichte 38, 3641 [1905]; 40, 917 [1907]; 41, 77 und 3015 [1908]; vergl. auch Chem.-Ztg. 31, II, Nr. 72 [1907] und 34, Nr. 15 [1909].

²⁾ Diese Berichte 40, 4575 [1907].

catechol-Reihe, die bekanntlich die »Blume« resp. Ellagsäure bildet, und die Pyrocatecholgerbstoffe, die das Gerberrot resp. Phlobaphen liefern, überbrückt hätten.

3. Oxydiert man wiederum Acetyleukotannin in wässriger Lösung bei Anwesenheit von verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat, so erhält man Trioxy-glutarsäure, was auf eine zusammenhängende, drei Hydroxyle enthaltende Kohlenstoffkette, wie sie dem Leukotannin zugrunde liegt, in diesem schließen läßt. Diese wie auch die schon früher in diesen »Berichten« mitgeteilten Erfahrungen mit dem Handelstannin, dem Tannin (Digallussäure) und dem Leukotannin machen es daher sehr wahrscheinlich, daß wir es im Tannin-Gemenge (Handelstannin) mit zwei, zwar nahe verwandten Produkten zu tun haben, und daß diese allem Anscheine nach als Digallussäure (3-Galloylestergallussäure) und Leukotannin (3- α -Oxygallyläther-gallussäure) aufzufassen sind¹⁾.

Experimenteller Teil.

Das Leukotannin wurde als Acetyleukotannin, wie schon früher beschrieben, isoliert. 850 g Tanninum levissimum pur. Schering gaben 42 g Acetyleukotannin. Außerdem wurden noch 500 g Acetyl-tannin auf dieses verarbeitet und so weitere 62 g Acetyleukotannin gewonnen. Da die beiden Produkte getrennt untersucht wurden, so werde ich das durch Reduktion gewonnene als Acetyleukotannin »R« bezeichnen.

Verseifung des Acetyl-leukotannins.

10 g Acetyleukotannin »R« wurden in 300 ccm Wasser mit 10 ccm $1/10$ -n. Schwefelsäure 3 Stdu. am Rückflußkühler auf dem Drahtnetze gekocht, nach dem Abkühlen mit einer 10-prozentigen Natrium-carbonatlösung unter Einleiten von Kohlensäure digeriert und hierauf scharf aufgekocht, wobei sich eine harzige Masse an den Wänden des Glasgefäßes beim Abkühlen ausscheidet. Dieses erstarrt mit Ligroin verrieben und löst sich in Alkali. Die zähe Masse (ungefähr 2 g) wird in 50 ccm $1/10$ -n. alkoholischem Kali gelöst und mit Dimethyl-

¹⁾ Dank der großen Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. P. Jacobson, an den ich mich um Rat wandte und dem ich hier nochmals meinen besten Dank ausdrücken möchte, habe ich diese rationellen Bezeichnungen für die beiden Komponenten gewählt. 3-Galloylestergallussäure trägt den möglichen Isomeriefällen besser Rechnung als Galloyl-gallussäure (vergl. E. Fischer, diese Berichte **41**, 2876 [1908]). In der Bezeichnung für Leukotannin, das Halbacetal aus Gallusaldehyd und Gallussäure, ist » α -Oxygallyl« für das Radikal $(OH)_3C_6H_2.CH(OH)$. gewählt, das sich vom »Gallyl« $(OH)_3C_6H_2.CH_2$. ableiten läßt (vergl. E. Fischer, l. c.). —

sulfat (im Überschuß 2.8 g) versetzt, wobei unter lebhaftem Aufschäumen Methylierung stattfindet. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird der Rückstand mit Äther heiß ausgezogen und mit wenig (2—3 ccm) $1/10$ -n. Kalilauge geschüttelt. Die über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung gibt nach dem Verdampfen derselben aus Ligroin unter Zuhilfenahme von Tierkohle Trimethyl-gallusaldehyd. Farblose Blättchen, die bei 72—74° schmelzen (Mauthner¹) 74—75°, Semmler²) 75°). Ausbeute 1.2 g.

$C_{10}H_{12}O_4$. Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 61.14, » 6.31.

Das *p*-Nitrophenylhydrazon wurde nach Mauthner dargestellt. Rote, bei 203—204° (Mauthner 201—202°) schmelzende Nadeln.

$C_{16}H_{17}O_5N_3$. Ber. C 57.83, H 5.42, N 12.65.

Gef. » 57.74, » 5.84, » 12.61.

Das Semicarbazon (nach Mauthner und Semmler) bildet farblose, grünlich fluoreszierende Schuppen, die bei 220—222° schmelzen. (Mauthner 219—222°, Semmler 218°).

$C_{11}H_{15}O_4N_3$. Ber. C 52.38, H 5.95, N 16.66.

Gef. » 52.24, » 6.04, » 15.92, 16.72.

Die beim Verseifen des Acetylleukotannins erhaltene Natriumcarbonatlösung gibt nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Extrahieren mit Äther einen Rückstand, der von Alkohol umkristallisiert, aus Gallussäure besteht. Kleine, farblose Nadelchen, die bei 238—240° schmelzen und alle Reaktionen für Gallussäure geben (Rufigallussäure, Rotfärbung mit Kaliumcyanid usw.).

$C_7H_6O_5$. Ber. C 49.41, H 3.53.

Gef. » 49.14, » 4.06.

Der Vollständigkeit wegen wurden noch 10 g Acetylleukotannin, also das direkt aus dem Gemenge gewonnene Leukotannin unter denselben Bedingungen verarbeitet. Sie ergaben:

1. Trimethyl-gallusaldehyd, Schmp. 73—74°.

$C_{10}H_{12}O_4$. Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 61.36, » 6.34.

Zur weiteren Identifizierung wurde noch das Semicarbazon dargestellt. Schmp. 219—220°.

$C_{11}H_{15}O_4N_3$. Ber. C 52.38, H 5.95, N 16.66.

Gef. » 52.12, » 6.08, » 16.64.

2. Gallussäure, Schmp. 239—240°.

$C_7H_6O_5$. Ber. C 49.41, H 3.53.

Gef. » 49.52, » 3.74.

¹) Diese Berichte 41, 920 [1908]. ²) Diese Berichte 41, 1918 [1908].

Oxydation des Acetyl-leukotannins mit Kaliumpersulfat und Schwefelsäure.

25 g Acetylleukotannin »R« und auch weitere 25 g Acetylleukotannin werden in 250 ccm 40-prozentiger Essigsäure gelöst, mit je 15 g Kaliumpersulfat versetzt und lebhaft gekocht. Hierauf fügt man 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzu und kocht während weiterer 25 Minuten. Das Reaktionsprodukt wird in 2 l Wasser geschüttet und über Nacht stehen gelassen. Es scheidet sich hierbei ein rotes, sandiges Pulver ab, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Mit viel Pyridin extrahiert, lieferte es bei starkem Einengen der Pyridinlösung Ellagsäure. Die Totalausbeute von 50 g Acetylleukotannin war 2.4 g Ellagsäure.

$C_{14}H_6O_8$. Ber. C 55.62, H 1.98.

Gef. » 55.74, » 2.14.

Versuche, den von der Ellagsäure befreiten Rückstand zu kristallisieren, sind bisher fehlgeschlagen. Das hierbei erhaltene Produkt bildet ein tiefrotes, amorphes Pulver, das in Alkali löslich ist und beim Ansäuern wiederum rot ausfällt. Wie schon oben angeführt, soll dieses einstweilen als Purpurotannin bezeichnet werden. Die weitere Untersuchung desselben behalte ich mir vor.

Purpurogallinecarbonsäure¹⁾ $C_{12}H_8O_7$. Ber. C 54.54, H 3.02.

Purpurogallin $C_{11}H_8O_5$. » » 66.00, » 4.00.

Gef. » 69.14, 70.04, » 2.84, 2.67.

Unterwirft man das Purpurotannin der Zinkstaubdestillation, so erhält man Naphthalin²⁾ in ziemlich guter Ausbeute. Schöne Schuppen aus heißem Alkohol vom Schmp. 79.5°, die das für Naphthalin charakteristische Pikrat (Schmp. 150°) liefern.

$C_{10}H_8$. Ber. C 93.75, H 6.25.

Gef. » 94.52, 94.02, » 6.32, 612.

Oxydation des Acetyl-leukotannins mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

Je 15 g Acetylleukotannin »R« und Acetylleukotannin werden in 250 ccm Wasser suspendiert und mit 10 ccm $1/10-n$. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. 500 ccm $1/10-n$. Kaliumpermanganat werden in 50-ccm-Portionen alle 2—3 Stunden hinzugefügt. Die Lösung wird filtriert und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers

¹⁾ Vergl. A. G. Perkin und F. M. Perkin, Journ. Chem. Soc. 93, 1186 [1908].

²⁾ Über das Entstehen von Naphthalin aus Purpurogallin vergl. A. G. Perkin und Steven, Journ. Chem. Soc. 91, 802 [1906].

bleibt die Trioxy-glutarsäure zurück. Schöne Tafeln aus Aceton, die bei 150° schmelzen (E. Fischer 152°).

$C_5H_8O_5$. Ber. C 33.33, H 4.44.
Gef. » 33.42, » 4.72.

Mit Natriumamalgam reduziert, bildet sie glatt Glutarsäure. Kleine, monokline Täfelchen aus Alkohol und Chloroform, die bei 97—98° schmelzen.

$C_5H_8O_4$. Ber. C 45.45, H 6.06.
Gef. » 45.41, » 6.12.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Liverpool. Runcorn Research Laboratories School of Tropical Medicine.

168. H. v. Wartenberg: Bestimmung des spezifischen Gewichts kleiner Flüssigkeitsmengen.

(Eingegangen am 17. März 1909; vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.)

Es ist mitunter erwünscht, das spezifische Gewicht von Flüssigkeiten zu messen, von denen nur sehr kleine Mengen (einige Kubikmillimeter) zur Verfügung stehen. Da, soweit bekannt¹⁾, bisher eine entsprechende Methode fehlte, wurde versucht, die Nernstsche Mikrowage²⁾ hierfür anzuwenden, und es sollen im Folgenden einige Experimente beschrieben werden, die auf Veranlassung und nach Vorschlägen von Hrn. Prof. Nernst zu diesem Zweck angestellt sind.

Als Hindernis zeigten sich zunächst die Capillarkräfte, die bei Gewichten von einigen Milligramm von der Größenordnung der zu messenden Massenkräfte werden. An ihnen scheiterte z. B. der nahe liegende Gedanke, den in verschiedenen Flüssigkeiten verschieden großen Auftrieb eines 3—4 cmm großen Glaskügelchens zu messen. Die Kugel wurde an einem 0.02 mm dicken Kokonfaden aufgehängt und der Ausschlag der Mikrowage beobachtet, wenn sie in Äther und wenn sie in Wasser tauchte. Hierbei schwieb das Kügelchen etwa 2—3 cm unter einer mehrere Quadratzentimeter großen Flüssigkeitsschicht. Trotzdem ergab die geringste Verunreinigung dieser Fläche bedeutende Ausschlagsänderungen durch Beeinflussung des Kokonfadens. Bei Wasser genügte z. B. ein Tropfen Äther, ja, das bloße Aufflie-

¹⁾ Kürzlich ist von E. Fischer (Berl. Akad. 1908, I, 552) eine Messungsmethode für 0.1 cem beschrieben worden.

²⁾ Nernst und Riesenfeld, diese Berichte 36, 2086 [1908].