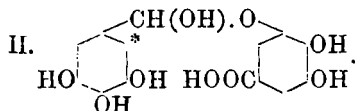
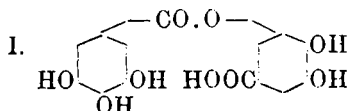


96. M. Nierenstein: Zur Konstitutionsfrage des Tannins.

[VII. Mitteilung.]¹⁾

(Eingegangen am 14. Februar 1910.)

Das Handelstannin — Tanninum leviss. pur. Schering, um so den Einwänden Herzig und Renners²⁾ gerecht zu werden — läßt sich, wie ich es in früheren Mitteilungen in diesen »Berichten« ausgeführt habe, in Digallussäure (Tannin) I und Leukotannin II auflösen.



Für die weitere Beweisführung dieser Annahme war es erwünscht, 1. aus dem Tanningemenge die inaktive Digallussäure und das optisch-aktive Leukotannin zu isolieren³⁾. 2. Die Anwesenheit der Carboxylgruppe in den beiden Komponenten festzustellen⁴⁾ und 3. die beiden Bestandteile womöglich analysenrein, d. h. im krystallisierenden Zustande, zu erhalten.

Alle Bemühungen, die zu den oben angeführten Resultaten event. führen sollten, schlugen bei den Acetylderivaten fehl. Zwar gelang es mir, durch öfteres fraktioniertes Füllen⁵⁾ aus dem Acetylprodukt des Gemenges ein stärker drehendes Leukotannin zu erhalten, doch führte diese Arbeitsmethode nur zu einer schwächer optisch-aktiven, nie inaktiven Digallussäure. Dagegen glückte es mir, über das Carboäthoxyderivat des Tannin-Gemenges die optisch-inaktive Digallussäure durch öfteres Carboäthoxylieren und Verseifen mittels Pyridin nach der Emil Fischerschen⁶⁾ Methode schön krystallisierend zu erhalten. Von der Pentaacetyl-digallussäure gelangte ich durch acetylierende Reduktion⁷⁾ zum racemischen Hexaacetyl-leukotannin, das sich

¹⁾ Diese Berichte **38**, 3641 [1905]; **40**, 917 [1907]; **41**, 77, 3015 [1908]; **42**, 1122, 3552 [1909]; vergl. auch Chem.-Ztg. **31**, 72 [1907]; **34**, 15 [1909].

²⁾ Monatsh. f. Chem. **30**, 543 [1909].

³⁾ Vergl. Herzig und Renner, l. c.

⁴⁾ Vergl. Dekker, diese Berichte **39**, 2497 [1906], sowie Herzig und Renner, l. c.

⁵⁾ Diese Berichte **40**, 917 [1907].

⁶⁾ Diese Berichte **41**, 2885 [1908].

⁷⁾ Auffallenderweise konnten Herzig und Renner (l. c.) bei reduzierender Acetylierung des »Methylotannins« keine Veränderung des Schmelzpunktes und Abnahme des Methoxylwertes feststellen, was ich mir nicht erklären kann. Mir ist nämlich diese Reduktion ohne Schwierigkeit bisher gelungen, doch sei darauf hingewiesen, daß in meinen Händen (diese Berichte

ohne Schwierigkeiten über das Strychninsalz in die beiden aktiven Komponenten spalten ließ.

Beim Behandeln des Pentaacetyltannins und des Hexaacetyl-leukotannins in der Kälte mit einer mit Kohlensäure gesättigten Natriumcarbonatlösung lösen sich die beiden Acetylprodukte langsam unter Kohlensäure-Entwicklung auf und scheiden nach längerem Stehen die betreffenden Natriumsalze ab. Versuche, von den Natrium-salzen zu den Silbersalzen betreffs weiterer Methylierung zu gelangen, sind leider fehlgeschlagen.

Diese, wie auch die schon früher in diesen »Berichten« mitge-
teilten Beobachtungen machen es sehr wahrscheinlich, daß das Handels-
tannin aus zwei Komponenten, und zwar der Digallussäure und dem
Leukotannin, besteht. Das optisch-aktive Verhalten beruht dieser An-
nahme zufolge auf dem asymmetrischen Kohlenstoff des Leukotannins.
Die Möglichkeit, daß das Drehungsvermögen des Tannins auf die An-
wesenheit von Zucker zurückzuführen sei, wie es neuerdings von
von Feist¹⁾ und zum Teil auch von Herzig und Renner²⁾ be-
hauptet worden ist, ist absolut ausgeschlossen. Ich³⁾ habe nämlich
mit aller Sicherheit festgestellt, daß auch zuckerfreies Tannin stark
optisch-aktiv sein kann, was auch von Sisley⁴⁾ inzwischen bestätigt
worden ist.

Gegen die Digallussäure-Formel des Tannins wird auch seine Leit-
fähigkeit, die von der Schiff'schen α -Digallussäure verschieden ist,
angeführt, was Walden⁵⁾ zur Schlußfolgerung führte, daß »wir es
hier mit zwei ganz verschiedenen Substanzen zu tun haben.« Herzig
und Renner sehen hierin einen Beweis gegen meine Tanninformel
(Digallussäure und Leukotannin) und schließen daher: »in Bezug auf
die Leitfähigkeit müßte aber eigentlich Substanz II (Leukotannin) sich
ähnlich verhalten wie I (Digallussäure), so daß der Schluß von Wal-
den auch auf diese Verbindung gelten müßte.« Nun hat aber be-
kanntlich Biginelli⁶⁾ vor kurzem gefunden, daß der sog. Schiff-
schen Digallussäure nicht die ihr zugrunde gelegte Formel zukommt,

42, 1123 [1909]) 500 g Acetyltannin nur 62 g Acetylleukotannin ergeben haben,
was nicht viel mehr als 10 % entspricht, und ist es daher leicht möglich, daß
Herzig und Renner nur Spuren des Reduktionsproduktes erhalten hatten.
Hoffentlich gelingt es ihnen, das Methyloctannin zu reduzieren und mit mir
übereinstimmende Resultate zu erhalten.

¹⁾ Chem. Ztg. **32**, 918 [1908].

²⁾ l. c.

³⁾ Chem.-Ztg. **34**, 126 [1909].

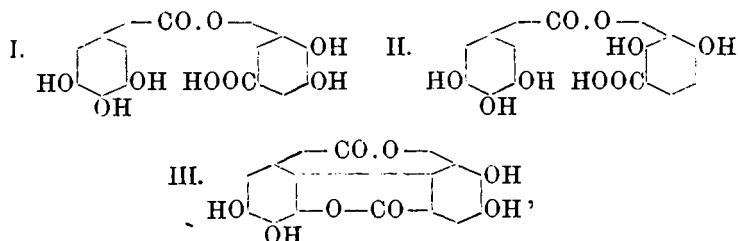
⁴⁾ Bull. soc. chim. [4] **5**, 727 [1909].

⁵⁾ Diese Berichte **30**, 3151 [1897]; **31**, 3167 [1898]; **32**, 1613 [1899].

⁶⁾ Gazz. chim. Ital. **39** [II], 268 [1909].

sondern, daß diese ein Gemenge dreier arsenhaltiger Verbindungen sei, so daß diese Einwände Herzig und Renners einstweilen hin-fällig werden. Ich möchte gleich an dieser Stelle vorausschicken, daß ich der Behauptung Biginellis keinesfalls beipflichten kann; ich¹⁾ habe nämlich die Schiffache Digallussäure öfters der Zinkstaub-Destil-lation unterworfen und niemals den wohlbekannten Arsenwasserstoff-Geruch wahrnehmen können. Ich hoffe, in aller Bälde weiteres über die α -Digallussäure zu berichten; einstweilen ist es aber augenschein-lich, daß man von dieser auf das Tannin nicht schließen darf.

Des weiteren habe ich auch die von mir aus dem Tannin-Gemenge isolierte Digallussäure mit derjenigen E. Fischers²⁾ verglichen. Schon in ihren Schmelzpunkten sind die beiden Säuren verschieden. Fischers Digallussäure schmilzt bei 275—280°, meine Digallus-säure wiederum bei 268—270°. Außerdem bildet die Tannin-Digallus-säure I bei der Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd Ellagsäure III, während Fischers Digallussäure II unter denselben Oxydations-bedingungen sich zwar rötet, aber kein Biphenylderivat zu liefern



scheint, was auch mit ihrer Synthese aus Tricarbomethoxy-galloyl-chlorid und 3.5-Dicarbomethoxy-gallussäure gut im Einklange steht.

Experimenteller Teil.

Carboäthoxylierung des Tannins und darauf folgende Verseifung.

Bei der Darstellung des carboäthoxylierten Tannins hält man sich am besten an der von E. Fischer³⁾ für Gallussäure beschriebenen Methode. 50 g Tannin werden in 500—750 ccm Wasser gelöst und unter Einleiten von Wasserstoff gekühlt. Nachdem die Lösung mit Wasserstoff gesättigt ist (30—40 Min.), werden unter fortwährendem Rühren 700 ccm 2-n. Kalilauge und 55 g chlorameisensaures Äthyl in drei Portionen hinzugefügt, was 1½ Stunden in Anspruch nimmt. Das

¹⁾ Diese Berichte 38, 3641 [1905]; Chem.-Ztg. 31, 72 [1907].

²⁾ Diese Berichte l. c.

³⁾ Diese Berichte l. c.

beim Ansäuern sich ausscheidende Produkt löst man in Aceton, schüttelt mit Tierkohle und fällt mit Wasser. Man erhält so ein anfangs öliges, späterhin amorphes Produkt, das beim Lösen in Pyridin (für je 5 g Carboäthoxyderivat 20 ccm Pyridin) unter Kohlensäure-Entwicklung eine klebrige, bald erstarrende Masse absetzt. Diese wird mit Ligroin heiß ausgezogen und wiederum in Wasser gelöst und wie oben mit chlorameisensaurem Äthyl und Alkali behandelt. Es empfiehlt sich, diesen Prozeß 3—4-mal zu wiederholen.

Digallussäure, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOH})$.

Das aus Pyridin gewonnene Produkt krystallisiert in kleinen Nadelchen aus Alkohol und Wasser (1:3) und schmilzt unter Gasentwicklung bei 268—270°, wobei es schon bei 214° zu sintern beginnt. Bei 110° getrocknet, verliert die Säure 2 Mol. Krystallwasser. Sie gibt die für das Tannin charakteristische Gelatinefällung und wird von Hautpulver wie diese quantitativ gebunden. Zwei Analysen, nach der Hautpulver-Methode ausgeführt, ergaben 99.8 und 99.4 % Gerbstoff. Mit Eisenchlorid liefert sie eine schwarzblaue Lösung, dagegen färbt sie sich erst nach einigem Stehen mit cyansaurem Kalium, was auf Hydrolyse in Gallussäure zurückzuführen ist. **Die Säure ist optisch-inaktiv.** Diese, wie auch die weiteren polariskopischen Untersuchungen wurden freundlichst von Hrn. Dr. J. W. Mc Bain, Dozent für physikalische Chemie an der hiesigen Universität, ausgeführt, wofür ich ihm hier an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage.

Für die Analyse wurde das Produkt 2 Stunden bei 110° getrocknet.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$. Ber. C 52.13, H 3.41.

Gef. » 52.32, 52.71, » 4.07, 3.62.

Bei der Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd bildet die Digallussäure:

Luteosäure, Schmp. 339—341°,

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_9$. Ber. C 51.02, H 2.42.

Gef. » 50.91, » 2.73.

und Ellagsäure.

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8$. Ber. C 55.62, H 1.98.

Gef. » 55.44, » 2.23.

Die Säuren wurden von einander durch Lösen in Pyridin getrennt.¹⁾

Bei der Hydrolyse mittels verdünnter Schwefelsäure entsteht glatt Gallussäure. Schmp. 239—241°.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$. Ber. C 49.41, H 3.53.

Gef. » 49.12, » 4.07.

¹⁾ Diese Berichte 41, 3015 [1908].

Pentaacetyl-digallussäure,
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_3 \text{C}_6 \text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6 \text{H}_2 (\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2 (\text{COOH})$.

1 g Digallussäure wird mit Essigsäureanhydrid am Steigerrohr acetyliert. Kleine, flache Nadelchen aus Alkohol und Essigsäure (1:5). Schmp. 211—214°.

$\text{C}_{24} \text{H}_{20} \text{O}_{14}$. Ber. C 54.03, H 3.94.

Gef. » 54.41, » 4.13.

Die Acetylbestimmung nach A. G. Perkin ergab:

$\text{C}_{14} \text{H}_5 \text{O}_9 (\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_5$. Ber. 40.31. Gef. 40.42, 40.31.

Die Säure liefert ein Natriumsalz. 0.5 g des Pentaacetylderivats werden mit 100 ccm 10-proz. Natriumcarbonatlösung (mit Kohlensäure gesättigt) bei Laboratoriumstemperatur 3—4 Stunden geschüttelt, filtriert und im Vakuum langsam verdunstet. In 8—10 Tagen scheidet sich das Natriumsalz aus, das aus verdünntem Alkohol (1:5) in mikroskopischen Nadelchen krystallisiert und sich bei 300°, ohne zu schmelzen, bräunt.

$\text{C}_{24} \text{H}_{19} \text{O}_{14} \text{Na}$. Ber. Na 4.14. Gef. Na 5.17, 4.92, 4.71.

Pentabenzoyl-digallussäure,
 $(\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_3 \text{C}_6 \text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6 \text{H}_2 (\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5)_2 (\text{COOH})$.

1 g Digallussäure, in 30 ccm Pyridin gelöst, wird mit 45 g Benzoylchlorid unter Schütteln und Eiskühlung langsam versetzt. Flache Nadeln aus Alkohol. Schmp. 187—189°.

$\text{C}_{49} \text{H}_{30} \text{O}_{14}$. Ber. C 69.83, H 3.64.

Gef. » 69.38, » 4.08.

Auch das Pentabenzoylderivat bildete ein Natriumsalz, das nicht näher untersucht wurde.

Pentacarboäthoxy-digallussäure,
 $(\text{C}_2 \text{H}_5 \text{OOC} \cdot \text{O})_3 \text{C}_6 \text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6 \text{H}_2 (\text{O} \cdot \text{COOC}_2 \text{H}_5)_2 (\text{COOH})$.

1 g Digallussäure, in 30 ccm Wasser gelöst, wird unter Einleiten von Wasserstoff mit 75 ccm $n/1$ -Kalilauge und 4 g chlorameisensaurem Äthyl nach Fischer behandelt. Kleine Würfel aus 25-proz. Essigsäure. Schmp. 194—195°.

$\text{C}_{29} \text{H}_{30} \text{O}_{19}$. Ber. C 51.02, H 4.39.

Gef. » 51.13, » 4.57.

dl-Hexaacetyl-leukotannin,
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_3 \text{C}_6 \text{H}_2 \cdot \underset{*}{\text{CH}} (\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6 \text{H}_2 (\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2 (\text{COOH})$.

10 g Pentaacetyl-digallussäure, in frisch destilliertem Eisessig (150 ccm) gelöst, werden mit 30 g Zinkstaub (3 Stunden bei 150° getrocknet) gekocht und 10 g Essigsäureanhydrid in drei Portionen hinzugefügt. Das Reaktionsgemenge wird zweimal 24 Stunden erhitzt und mit viel Wasser gefällt. Durch Aufkochen wird vom Zinkacetat getrennt, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Wasser noch-

mals gefällt. Kleine, flache Würfel aus verdünntem Alkohol (1:4). Schmp. 154—155°.

Für die Analyse wurde für 2 Stunden bei 110° getrocknet.

$C_{26}H_{34}O_{15}$. Ber. C 54.17, H 4.16.
Gef. » 53.92, 54.31, » 4.36, 4.28.

Die Acetylbestimmung¹⁾ ergab:

$C_{14}H_6O_9(CO.CH_3)_6$. Ber. 44.41. Gef. 44.71, 44.36.

Die Säure bildet ein Natriumsalz, das aus Methylalkohol krystallisiert und beim Erhitzen auf 360° unverändert bleibt.

$C_{26}H_{23}O_{15}Na$. Ber. Na 3.83. Gef. Na 4.41.

Spaltung des *dl*-Hexaacetyl-leukotannins.

3 g des Acetylprodukts, in 50 ccm Alkohol gelöst, werden mit 1.5 g Strychnin versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt und filtriert. Nach einigen Tagen beginnt die Ausscheidung des Strychninsalzes, worauf nach erfolgtem Filtrieren noch um $\frac{1}{3}$ im Vakuum eingengt wird, wobei man eine Totalausbeute von 1.4 g Strychninsalz erhält. Das Salz wird in Alkohol gelöst, auf 0° abgekühlt und mit Alkali ($\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge) versetzt. Beim Einengen des Filtrats und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhält man das

l-Hexaacetyl-leukotannin.

Die freie Säure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, mikroskopischen Nadelchen, die bei 151° schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Für die Analyse wurde das Produkt bei 110° getrocknet.

$C_{26}H_{34}O_{15}$. Ber. C 54.17, H 4.16.
Gef. » 53.92, » 4.21.

$C_{14}H_6O_9(CO.CH_3)_6$. Ber. 44.41. Gef. 44.03.

0.4706 g Sbst. in 100 ccm 25-proz. Alkohol gelöst. Drehung im 4.4-dm-Rohr bei 15° im Natriumlicht 0.92°;

$$[\alpha]_D^{15} = -46^\circ.$$

d-Hexaacetyl-leukotannin.

Nach dem Abfiltrieren des *l*-Strychninsalzes wird das Filtrat im Vakuum stark eingengt und die Krystallmasse scharf abgesogen. Der so erhaltene Rückstand wird in Alkohol gelöst, mit Alkali in der Kälte versetzt, filtriert und nach dem Ansäuern unter stark vermin-

¹⁾ In meiner früheren Mitteilung (diese Berichte 41, 79 u. 80 [1908]) muß die Acetyl-leukotannin-Formel $C_{14}H_6O_9(CO.CH_3)_6$ und nicht $C_{14}H_6O_8(CO.CH_3)_6$ heißen. Die Acetylwerte sind s. Z. auf $C_{14}H_6O_9(CO.CH_3)_6$ berechnet worden.

derem Druck eingedampft. Hierauf wird mit heißem Alkohol zweimal ausgezogen und die alkoholische Lösung im Vakuum verdunstet. Die Säure läßt sich durch zweimaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigen und krystallisiert aus Alkohol in kleinen Schuppen, die bei 153–154° schmelzen.

Für die Analyse wurde das *d*-Hexaacetylleukotannin längere Zeit über Phosphorpentaoxyd getrocknet.

$C_{26}H_{24}O_{15}$. Ber. C 54.17, H 4.16.

Gef. » 54.31, » 4.19.

$C_{14}H_6O_9(CO.CH_3)_6$. Ber. 44.41. Gef. 44.28.

0.2122 g in 100 cem 50-proz. Alkohol gelöst. Drehung im 4.4-dm-Rohr bei 15° im Natriumlicht 1 13°;

$$[\alpha]_D^{15} = + 121.5^{\circ}.$$

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Bristol, Chem. Laborat. der Universität.

97. C. Harries und Irnfried Petersen:

Über Versuche zur Synthese des Glycyl-aminoacetaldehyds.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. Februar 1910.)

Daß Amidoaldehyde in den Proteinen enthalten sein müßten, ist besonders von Loew behauptet worden; nach E. Fischers Ansicht kann dies aber nicht der Fall sein, weil man sie sonst bei der Hydrolyse solcher Stoffe infolge ihres Reduktionsvermögens müßte nachweisen können.

Es erschien uns daher von Interesse auf synthetischem Wege durch Kombination von einer Aminosäure mit einem Aminoaldehyd den Dipeptiden verwandte Verbindungen, die wir Peptale nennen wollen, zu bereiten, um an diesen die Eigenschaften derartiger Körper zunächst einmal kennen zu lernen und zu sehen, wie sie sich bei der Hydrolyse eigentlich verhalten.

Das Nächstliegende erschien uns, den Glycyl-aminoacetaldehyd darzustellen. Hierfür boten sich besonders zwei Wege¹⁾. Früher ist gezeigt worden, daß aus Allylamin-Chlorhydrat in wäßriger Lösung mit Ozon das Chlorhydrat des Aminoacetaldehyds²⁾ entsteht. Wir

¹⁾ Ein anderer Weg ist von Neuberg angedeutet worden: diese Berichte 41, 956 [1908].

²⁾ Harries und Reichard, diese Berichte 37, 612 [1904].