

0.012 mg Ag 0.3 mg Saccharase entsprechen, und man erhält in guter Übereinstimmung mit den Analysen der Silberverbindung das Atomverhältnis Ag:P = 1.1.

In ähnlicher Weise ist dann versucht worden, die Inaktivierung der Saccharase durch Halogen mit der analytisch gemessenen Halogenaufnahme der Präparate in Verbindung zu setzen. Diese Versuche, welche in einer vorläufigen Mitteilung beschrieben worden sind, haben aber bis jetzt noch zu keinem endgültigen Ergebnis geführt.

**269. Karl Freudenberg und Erich Vollbrecht:
Der Gerbstoff der einheimischen Eichen. (10. Mitteilung
über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen¹⁾.)**

(Eingegangen am 10. Juli 1922.)

Die Untersuchung des Gerbstoffs der Edelkastanie, über die vor einiger Zeit einige Angaben gemacht wurden²⁾, mußte aus zwei Gründen zurückgestellt werden. Zunächst hatte sich gezeigt, daß die Blätter der Eiche dieselbe neue Gerbstoffart in einem besser erhaltenen Zustande beherbergen und deshalb als Ausgangsmaterial vorzuziehen sind; weiterhin hatte sich ergeben, daß die zum Abbau nötige Tannase in ihrer bisherigen Form nicht genügte. Nachdem inzwischen das Enzym untersucht und in viel stärkeren Präparaten zugänglich gemacht worden ist³⁾, konnte die Untersuchung wieder aufgenommen werden, und zwar nunmehr am Gerbstoffe von *Quercus pedunculata*.

Daß frische Pflanzenteile verwendet werden müssen, ist schon früher ausgesprochen worden⁴⁾, deshalb wurde als Ausgangsmaterial unverwelktes Eichenlaub gewählt und damit der Weg in das bisher unzugängliche Gebiet des Eichen-Gerbstoffs erschlossen⁵⁾. Da inzwischen K. Feist und R. Schön⁶⁾ bei der Untersuchung des Rinden-Gerbstoffs der Eiche gleichfalls zu dem Entschluß gelangt sind, den Blatt-Gerbstoff zu untersuchen, wollen wir in Kürze über unsere einstweilen gewonnenen Ergebnisse berichten⁷⁾.

¹⁾ 9. Mitteilung: B. 55, 1734 [1922].

²⁾ K. Freudenberg und H. Walpuski, B. 54, 1698 [1921].

³⁾ K. Freudenberg und E. Vollbrecht, H. 116, 277 [1921].

⁴⁾ K. Freudenberg: Die Chemie der natürl. Gerbstoffe, Berlin 1920, S. 136.

⁵⁾ vergl. K. Freudenberg: Naturwiss. 8, 903 [1920].

⁶⁾ Ar. 258, 317 [1920].

⁷⁾ Eine ausführliche Mitteilung folgt später in Liebigs Annalen.

Der durch Abkochen der frischen Blätter über das Bleisalz isolierte Eichen-Gerbstoff lässt sich durch Vakuum-Extraktion mit Essigäther von freier Ellagsäure, sowie beigemengten Quercetin-glucosiden befreien, die auf diese Weise krystallinisch abgeschieden werden. Wir bedienen uns dabei des von H. D. Dakin¹⁾ angegebenen Apparates, den wir mit einer eiskühlten Vorlage zum Auffangen des wegdestillierenden Lösungsmittels versehen.

Der Gerbstoff ist begleitet von seinen eigenen Kondensationsprodukten²⁾; im übrigen lässt er sich weder durch fraktionierte Vakuum-Extraktion mit Essigsäure-methylester, der ihn der wässrigen Lösung langsam entzieht, noch durch stufenweise Fällung mit Bleiacetat in verschiedene Bestandteile zerlegen. Von den genannten Kondensationsprodukten wird er am besten durch fraktionierte Fällung mit Äther aus alkoholischer Lösung befreit. Die Ausbeute beträgt 75% des gesamten Blatt-Gerbstoffs.

Der Eichen-Gerbstoff ist ein amorphes, in Wasser, Alkohol und Aceton leicht lösliches, rotgelbes Material (C 49.9, H 4.2). Er dreht im Mittel 35° nach links³⁾ und ist stark sauer. Das titrimetrisch bestimmte Äquivalentgewicht beträgt rund 400, er enthält 23—25% gebundene Ellagsäure und etwa 5% gebundene Glucose. Der Rest des Moleküls ist eine amorphe Säure, die wir Quercussäure nennen.

Durch warme, sehr verdünnte Mineralsäure wird die Glucose eher abgespalten als die Ellagsäure. In der inaktiven Hydrolysenmasse ist noch der Rest einer Verbindung von Ellagsäure mit Quercussäure festzustellen. Bei fortgesetzter saurer Hydrolyse wird die Ellagsäure vollends abgetrennt. Demnach ist die Quercussäure unmittelbar mit der Ellagsäure verbunden und die Glucose diesem Produkte angegliedert. Verd. Alkalien spalten schon in der Kälte alle Ellagsäure ab, die somit in Ester- (Depsid-)Bindung an der Quercussäure haftet. Die Glucose wird dabei nicht abgetrennt, denn dem Ellagsäure-freien Hydrolysat entzieht Methylacetat bei Unterdruck eine optisch aktive Verbindung der durch das Alkali tiefgreifend veränderten Quercussäure mit Glucose. Verdünnte Säuren setzen letztere in Freiheit. Der Eichen-Gerbstoff ist somit das Glucosid der Quercussäure, die ihrerseits mit Ellagsäure zu einem Depsid verestert ist.

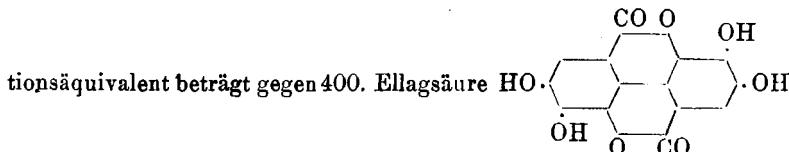
Auch bei der sauren Hydrolyse wird die Quercussäure großenteils zerstört. Tannase wirkt sehr langsam ein, führt aber schließlich zum

¹⁾ Journ. biol. Chem. 44, 512 (1920).

²⁾ die sich außerordentlich leicht bilden und in der Rinde überwiegen. Der Rinden-Gerbstoff setzt infolgedessen bei der sauren Hydrolyse »Gerbstoffrot« ab, was am Blatt-Gerbstoff nur in beschränktem Umfange beobachtet wird.

³⁾ wie der Rinden-Gerbstoff von K. Feist und R. Schön.

völligen Abbau. Die Gerbstoff-artige Quercussäure (C 50.2, H 3.6) wird dabei amorph, aber in gutem Zustande erhalten und hat die äußeren Eigenschaften des unzerlegten Materials. Sie ist jedoch optisch inaktiv und weder durch Säuren noch Alkalien in Spaltstücke zerlegbar. Das Titrationsäquivalent beträgt gegen 400. Ellagsäure



besitzt 2 in Glycerin-Lösung titrierbare Carboxyle bei einem Molekulargewicht von 302. Die Quercussäure und Ellagsäure sind etwa im Verhältnis 800 (2 Äquiv. Quercussäure) zu 302 miteinander verbunden zum Eichen-Gerbstoff vom Molekulargewicht 1100, der noch dazu ein halbes Molekül Glucose ($\frac{162}{2}$) enthält. Das Äquivalentgewicht des Eichen-Gerbstoffs ist 400. Er enthält daher $\frac{1180}{400} = 3$ Carboxyle.

Zur Bindung von Quercussäure und Ellagsäure ist von den 4 verfügbaren Carboxylen (2 der Ellagsäure und 2 der beiden Quercussäure-Äquivalente) somit nur eines verbraucht, woraus folgt, daß die 2 Äquivalente der Quercussäure in sich verbunden sind und die Säure 2-basisch ist, mit einem Molekulargewicht von ungefähr 800¹⁾. Sie vereinigt sich mit der gleichfalls 2 basischen Ellagsäure über ein Carboxyl. Ob die Ellagsäure oder die Quercussäure das Carboxyl zu dieser Depsidbindung hergibt, ist nicht geklärt. Ebenso bleibt dahingestellt, ob, wie oben angenommen, das Depsid zur Hälfte frei, zur anderen Hälfte als Glucosid vorliegt, oder ob die Glucose stöchiometrisch an dem Molekül teilnimmt, das alsdann ebenso wie die Quercussäure zu verdoppeln wäre.

Das angegebene Abbauprozessen mit Tannase ist zur präparativen Bereitung der Quercussäure zu umständlich. Der die Tannase erzeugende *Aspergillus niger* wächst aber unter bestimmten Bedingungen auf der Lösung und vollzieht dabei den Abbau, ohne die Quercussäure zu verändern. Nachdem sich weiterhin ergeben hatte, daß die Fruchtbecher-Gallen von *Quercus pedunculata* (»Knopern«) denselben Gerbstoff wie die Blätter enthalten, konnte dieser ergiebige Rohstoff auf Quercussäure verarbeitet werden. Die Knopern werden in feuchtem Zustande bei beschränktem Luftzutritt dem Pilze ausgesetzt. Der Prozeß ist der technischen Galläpfel-Fermentation nachgebildet.

¹⁾ Unmittelbare Messungen des Molekulargewichts müssen wegen der ungünstigen Beschaffenheit der Quercussäure an ihren Derivaten vorgenommen werden.

Die nunmehr zugängliche Quercussäure wird untersucht; die Kalschmelze lieferte bis jetzt keine greifbaren Spaltstücke, jedenfalls kein Phloroglucin, das frühere Autoren aus dem Eichen-Gerbstoffe erhalten haben. Es dürfte aus dem beigemengten Quercetin stammen. Der Eichen-Gerbstoff ist kein Phloroglucin-Gerbstoff und zeigt, solange er unverändert ist, keine Neigung zur Bildung von »Gerbstoffrot«.

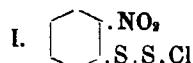
Freiburg i. Br., Juli 1921.

270. Hans Lecher und Kurt Simon:
Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels, VII.¹⁾: Über das
***o*-Nitrophenyl-dithiochlorid.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissensch. zu München.]
 (Eingegangen am 13. Mai 1922.)

Die Chemie der aromatischen Diazoverbindungen birgt auch heute noch für den Theoretiker manches reizvolle Rätsel. Wir haben den gewagten Versuch gemacht, die Probleme der Diazochemie einmal von einer ganz anderen Seite aus aufzurollen, indem wir den Diazostickstoff durch ein anderes Metalloid, den Schwefel, ersetzen. Man kommt so zu Stoffen, welche den aromatischen Diazoverbindungen bis zu einem gewissen Grade formal entsprechen, und es war unsere Aufgabe, festzustellen, ob über die formale Analogie hinaus eine wirkliche Wesensgleichheit dieser Verbindungstypen Ar.N₂.X und Ar.S₂.X besteht. Wir dachten dabei natürlich an die charakteristischen Züge der aromatischen Diazochemie: an das Auftreten von Diazonium-Verbindungen mit wahrem Salzcharakter, an die Isomerie-Erscheinungen, an den festen Zusammenhalt der beiden Stickstoff-Atome und die damit zusammenhängenden Diazospaltungen und endlich an die Kupplungsreaktionen.

Vor kurzer Zeit haben wir in einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ die Darstellung der Verbindung I. beschrieben, welche wir — einer



Anregung von geschätzter Seite folgend — nunmehr *o*-Nitrophenyl-dithiochlorid nennen wollen. Wir haben ein Nitro-derivat des noch nicht dargestellten Phenyl-dithiochlorids zu unserer Untersuchung gewählt, weil wir in ihm auf Grund der

¹⁾ VI. Mitteil.: B. 54, 2249 [1921].