

307. Karl Freudenberg und Wilhelm Scilasi:

Zur Kenntnis des Chinesischen Tannins.

(11. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 5. August 1922.)

Von jeher wurden an der Einheitlichkeit des Gerbstoffs der ostasiatischen Rhus-Gallen, des chinesischen Tannins, Zweifel gehegt. Sie verstärkten sich, als es im Jahre 1914 L.F. Iljin¹⁾ gelang, diesen Naturstoff in einen hochdrehenden Anteil ($[\alpha]_D + 137^\circ$ in Wasser) und einen tiefdrehenden (bis zu $+5^\circ$ herunter) zu zerlegen.

Iljin arbeitete zuletzt folgendermaßen: Käufliches Tannin wurde in Wasser gelöst und teilweise mit Zinkacetat gefällt. Aus dem Niederschlag und dem Filtrat wurde das Tannin regeneriert und erneut zu vielen Malen gleichermaßen behandelt. Der tiefdrehende Anteil wurde aus den Niederschlägen, der hochdrehende aus dem Filtrat herausgearbeitet. Beide hatten die Elementarzusammensetzung des Ausgangsmaterials.

Als E. Fischer und M. Bergmann 5 Jahre später ihre immer weiter vervollkommenen synthetischen Nachbildungen des Naturstoffes, die Penta-*m*-digalloyl- α - und - β -Glucose beschrieben²⁾, wurde der Vergleich mit dem natürlichen Tannin durch dessen ungewöhnliches Verhalten in wäßriger Lösung erschwert. Denn, abgesehen von den eben geschilderten Versuchen Iljins, wechseln die Drehungswerte in wäßriger Lösung von Präparat zu Präparat, und außerdem zeigt sich eine außerordentliche Abhängigkeit von der Konzentration. Die spez. Drehung, die in 1—3-proz. Lösung gewöhnlich zwischen $+55^\circ$ und $+75^\circ$ liegt, steigt mit weiterer Verdünnung bis gegen 100° an. Zum Zwecke eines eingehenden Vergleiches der Kunstprodukte mit dem natürlichen Gerbstoff erschien es deshalb geboten, zunächst diesen zu untersuchen und Iljins eigentümliche Beobachtungen aufzuklären.

Um von vornherein eine Fehlerquelle auszuschließen, die Iljin übersieht, wurde selbstbereitetes Tannin verwendet. Denn die Handelspräparate sind während der Extraktion häufig mit Alkohol in Berührung, der Umesterungen herbeiführen kann; außerdem werden gelegentlich Gallen verschiedener Herkunft verwendet. Nachdem wir uns an einem Handelspräparate von der Richtigkeit der Angaben Iljins überzeugt hatten, gingen wir zu

¹⁾ B. 47, 985 [1914].

²⁾ B. 52, 829 [1919]; vergl. B. 51, 1760 [1918].

selbstbereitetem Gerbstoff über. Chinesische Zackengallen wurden von Insektenresten befreit, zerkleinert und rasch mit heißem Wasser erschöpft; die trüben Auszüge wurden bei Unterdruck eingengt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Essigäther erschöpft, der das Tannin aufnahm. Der Essigäther wurde gewaschen und bei vermindertem Druck verjagt, zuletzt nach Zugabe von Wasser. Aus diesem Tannin wurde nach Iljins Verfahren gleichfalls ein hoch- und ein niedrigdrehendes Präparat gewonnen. Es fiel zunächst auf, daß die hochdrehenden, viel reiner aussehenden Proben in Wasser bei jeder Konzentration zwischen 0.5 und 5% die gleiche spez. Drehung zeigten. Der niedrig drehende Anteil ließ sich wegen seiner weit schlechteren Beschaffenheit nur in 0.5-proz. wäßriger Lösung polarisieren. Von organischen Lösungsmitteln löste ihn nur Pyridin klar auf; er gab darin überraschenderweise dieselbe spez. Drehung ($+40^\circ$), wie das in Wasser hochdrehende Präparat. In beiden Fällen war die spez. Drehung von der Konzentration unabhängig. Als dann wurde ein niederdrehendes Präparat (von der spez. Drehung $+19^\circ$ in Wasser; aus Iljins Niederschlägen) in Essigäther gelöst, filtriert und aufgearbeitet. Es drehte jetzt in Wasser (0.5%) $[\alpha]_D = +60^\circ$, während die Drehung in Pyridin die gleiche geblieben war ($+40^\circ$). In anderen organischen Lösungsmitteln zeigten sämtliche von uns untersuchten Präparate, sowohl die in Wasser hoch-, wie auch die niedrigdrehenden, eine von der Konzentration fast unabhängige Drehung, die bei allen Präparaten für dasselbe organische Lösungsmittel annähernd gleich blieb.

Die spez. Drehungen sind in:

Formamid	$+13^\circ$
Aceton	$+11^\circ$
Alkohol	$+18^\circ$
Eisessig (schwer löslich) . . .	$+25^\circ$
Pyridin ¹⁾	$+40^\circ$.

Pyridin ist demnach wegen der hohen Drehung für Vergleichszwecke am geeignetsten. Wechselnde Drehungswerte ließen sich somit nur in wäßriger Lösung feststellen, und zwar ist hierbei sowohl die Herkunft des Präparates wie auch die Konzentration maßgebend.

Die Beobachtungen führten zu dem Schlusse, daß die Eigentümlichkeiten der wäßrigen Lösung durch die kolloide Beschaffenheit, die in organischen Lösungsmitteln wegfällt, bedingt ist²⁾, und zwar muß es eine der Menge nach unbedeutende Beimengung sein, die die optischen Eigenschaften des Hauptanteils beeinflusst. Der ge-

¹⁾ Wir haben uns überzeugt, daß das Lösungsmittel inaktiv war.

²⁾ Diese Vorstellung deuten bereits E. Fischer und M. Bergmann, B. 51, 1761 [1918], an.

schilderte Übergang des in Wasser $+19^\circ$ drehenden Präparates in ein solches von $+60^\circ$ weist auf diese Deutung hin; denn hier wurde die Änderung durch die Wegnahme einer äußerst geringfügigen, in Essigäther schwer löslichen Verunreinigung erzielt. Einmal isoliert, erwies sie sich als aschehaltig.

Ein in Wasser hochdrehendes Tannin muß demnach als reiner angesprochen werden, als ein niedrigdrehendes Präparat. Von diesen Vorstellungen ausgehend, suchten wir die Darstellung des Tannins so zu leiten, daß die Hauptmenge der Verunreinigung von vornherein abgetrennt wurde. Ein erster Fortschritt wurde erzielt, als die Gallen bei Zimmertemperatur ausgezogen wurden, statt wie bisher in der Wärme. Nach der üblichen Aufarbeitung (Ausschütteln der neutralisierten Lösung mit Essigäther) wurde tatsächlich ein Präparat erhalten, das bereits in 3-proz. wäßriger Lösung $[\alpha]_D + 90^\circ$ hatte, und dessen spez. Drehung kaum noch von der Konzentration abhängig war. Versuche, mit anorganischen Adsorbentien (Kaolin, Tonerde) und organischen Fällungsmitteln (Stärke, Albumin, Casein, Gelatine) eine weitere Steigerung der Drehung zu erzielen, schlugen fehl. Als dagegen das im Kaltauszuge gewonnene, bereits $+90^\circ$ drehende Tannin bei 100° im Vakuum entwässert und in vollkommen trockenem Essigäther kalt gelöst wurde, blieb wiederum ein leichter, aber stark gefärbter Rückstand ungelöst, und aus dem Filtrat wurde das Tannin ohne merklichen Gewichtsverlust in hellerer Beschaffenheit und vom Drehungswerte $[\alpha]_D + 116^\circ$ (1 % in Wasser) erhalten. Dieses Reinigungsverfahren wurde noch 2-mal wiederholt, wobei der Rückstand immer geringfügiger und heller wurde und die spez. Drehung auf $+138^\circ$ stieg, um hier halt zu machen (1.5 % in Wasser). Offenbar ballt sich der unlösliche Anteil durch die wiederholte energische Trocknung bei 100° im Vakuum zusammen und wird dadurch erst in Essigäther völlig unlöslich und filtrierbar. Jetzt löst sich das Präparat klar in trockenem Essigäther. Manche Proben lösen sich in Wasser mit einer geringen Trübung, wenn dem Essigäther Spuren von Fett beigemischt waren. Die wäßrige Lösung muß alsdann einige Minuten (nicht länger) mit Talk geklärt werden.

Wir erklären uns den Vorgang folgendermaßen: Das Tannin halten wir im großen und ganzen für einheitlich. In reinem Zustande löst es sich in Wasser derart auf, daß die Tannin-Moleküle voneinander getrennt sind und sich somit in der denkbar größten Verteilung befinden; dennoch kann die Lösung nicht als molekulardispers im gewöhnlichen Sinne bezeichnet werden, denn sie hat noch die bekannten kolloiden Eigenschaften wegen der Größe des Tannin-Moleküls selbst (1700?) und möglicherweise wegen seiner Assoziation mit dem umgebenden Wasser, die durch die 25 Hydroxyle

des Moleküls vermittelt wird. Für die Größe der Drehung ist bei ein und derselben Substanz im gleichen Lösungsmittel in erster Linie die Anzahl der Teilchen maßgebend; bei Verringerung der Teilchenzahl sinkt die Drehung. Diese Herabsetzung der Teilchenzahl, also der Zusammentritt einzelner Tannin-Molekeln, wird durch die erwähnte Beimengung verursacht. Solche Wirkungen können kolloide Metallhydroxyde ausüben, die mit dem Tannin Adsorptionsverbindungen eingehen. Die Adsorption wird von der Konzentration im Sinne der Adsorptions-Isotherme abhängig sein, so daß bei Verdünnung der Lösung freie Tannin-Molekeln zurückgebildet werden müssen; damit muß die spez. Drehung bei der Verdünnung wachsen.

Durch Fällungsmittel werden diese Adsorptionsverbindungen zuerst niedergerissen; infolgedessen reichern sie sich in Iljins Zink-Niederschlägen an. Entfernt man wiederum aus den niedrig drehenden Anteilen die komplexbildende Substanz, die bei der Trocknung des Tannins bei 100° koaguliert und alsdann in Essigäther unlöslich wird, so läßt sich die hohe Drehung mehr und mehr wieder herstellen. In organischen Lösungsmitteln entstehen homogene Lösungen, weshalb diese ganze Erscheinung hier nicht auftreten kann. Wenn die Mineralsubstanz nicht in der Hitze koaguliert wird und das Lösungsmittel nicht völlig wasserfrei ist, löst sie sich selbst in Solvenzien wie Essigäther.

Die Synthese eines dem Naturkörper völlig gleichen Tannins steht vorerst vor einer erheblichen Schwierigkeit. Denn die letzte Phase besteht in der Umwandlung des synthetischen Acetylderivates in den freien Gerbstoff. Nun haben E. Fischer und M. Bergmann¹⁾ gezeigt, daß natürliches Tannin bei seiner Regeneration aus der Acetylverbindung eine Veränderung erleidet, die sich in einer etwas höheren spez. Drehung in Alkohol (+18° bis +24°) und Aceton (+17° bis +21°) zu erkennen gibt. Die Synthese kann auf dem bisherigen Wege also bestenfalls zu einem solchen Produkte gelangen.

Das nunmehr zugängliche hochdrehende Tannin beabsichtigen wir eingehend zu untersuchen und mit den synthetischen Präparaten zu vergleichen.

1) B. 51, 1778 [1918]; B. 52, 836 [1919].