

Simon¹⁾. Letztere Chemiker berichtigen jedoch nicht die ebenfalls ungenaue Angabe des Handbuchs²⁾, daß der betreffende Stoff zerfließlich sei; ich behaupte das Gegenteil.

Haarlem (Holland), im November 1922.

31. J. Herzog: Zur Kenntnis des chinesischen Tannins.

(Eingegangen am 16. November 1922.)

Seit der Herstellung des Methylotannins von Herzog und Tscherne³⁾ war mein Bestreben dahin gerichtet, durch exakte Versuche die einheitliche Natur desselben nachzuweisen, was mir, wie ich glaube, tatsächlich so ziemlich gelungen ist. Daß das Methylotannin von Herzog und Tscherne vom chinesischen Tannin hergerührt hat, war dadurch sicher gestellt, daß als Ausgangsmaterial immer das Tannin Merck puriss. pro analysi verwendet worden war und dieses aus chinesischen Zackengallen gewonnen wird. Gegen den einheitlichen chemischen Charakter des chinesischen Tannins mußten aber angesichts der Versuche Iljins⁴⁾ sehr starke Bedenken und Zweifel sich geltend machen.

Ich begrüße daher mit großer Freude die jüngste Arbeit von Freudenberg⁵⁾, durch welche diese Schwierigkeiten, wie mir scheint, einwandfrei weggeräumt worden sind.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich aber auch andere Beobachtungen mitteilen, welche zeigen, daß man bei Einhaltung gewisser Kautelen aus dem chinesischen Tannin ganz ausgezeichnete Ausbeuten an Methylotannin erhalten kann, ein Umstand, der die Beweise für die chemische Individualität des chinesischen Tannins bedeutend verstärkt.

Die Ursache der bisher manchmal aufgetretenen, nicht guten Ausbeuten an Methylotannin ist hauptsächlich in der Umesterung zu suchen, welche den Trimethyläther-gallussäure-methylester liefert. Daneben konnte auch in zwei Fällen der Methylester der Pentamethyl-*m*-digallussäure dadurch isoliert werden, daß er in Methylalkohol relativ schwer löslich ist.

Es ist dies meines Wissens der erste Fall, wo dieser wichtige Baustein direkt aus dem chinesischen Tannin gewonnen werden konnte.

¹⁾ C. r. 168, 1051 [1919]. ²⁾ loc. cit. ³⁾ B. 38, 989 [1905].
⁴⁾ B. 47, 985 [1914]. ⁵⁾ B. 55, 2813 [1922].

Die Ausbeute an diesem Produkt der partiellen Hydrolyse war in ziemlich reiner Form bei dem einen Fall gegen 10% des Ausgangsmaterials; aber man konnte den Eindruck gewinnen, daß damit der Gehalt an krystallinischer, in Methylalkohol nicht leicht löslicher Substanz nicht erschöpft ist. Offenbar gelingt die Reindarstellung dieses Stoffes erst dann, wenn er in relativ größeren Mengen vorhanden ist.

Die Vorsicht, welche bei der Methylierung beobachtet werden muß, besteht darin, daß man die ätherische Diazo-methan-Lösung vor der Anwendung zweimal mit Dephlegmatoren bei möglichst niederer Temperatur abdestilliert. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des überschüssigen Diazo-methans nimmt, im Vakuum getrocknet, eine feste Konsistenz an und läßt sich zu einem festen Körper verreiben. Bisweilen ist er sogar beim Trocknen direkt pulvelförmig auseinander gefallen. In jedem Fall war er aber, mit Methylalkohol übergossen, fast ganz unlöslich, krümelig und daher sehr gut absaugbar und mit Methylalkohol auswaschbar. Die Methoxylzahl der so erhaltenen Produkte war schon fast angrenzend an den bis jetzt für das Methylotannin ermittelten Wert und die Ausbeute war sehr befriedigend, wie folgende Zusammenstellung der Resultate aus dem experimentellen Teil dieser Arbeit zeigen soll:

Gef. I. 95.4, II. 95.4, III. 102, IV. 98.3% des Ausgangsmaterials.

Die methylalkoholische Lösung hinterläßt eine nicht mehr so konsistente Masse, welche zum Teil die schon oben erwähnten Produkte der Umesterung enthält und dementsprechend auch einen höheren Methoxylgehalt aufweist.

Umesterungen bis zum Trimethyläther-gallussäure-methylester sind schon wiederholt beobachtet worden. Aus dem fertigen Methylotannin zum Pentamethyo-*m*-digallussäure-methylester zu gelangen, wollte mir bisher nicht gelingen. Versuche in der Richtung der partiellen Hydrolyse mit dem Tannin selbst sind bis jetzt zum Teil mißlungen, zum Teil wohl nicht endgültig geklärt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Darstellung des Methylotannins aus chinesischem Tannin jetzt außerordentlich leicht und einfach sich gestaltet, und daß es jetzt wohl auch reiner als bisher gewonnen werden kann. Beweis dessen ist auch jetzt eine gute Übereinstimmung in den Werten für die spez. Drehung zu erzielen. Präparate verschiedener Darstellung liefern in beiläufig 2-proz. benzolischer Lösung folgende Werte:

$$[\alpha]_D^{26} + 12.44^\circ; [\alpha]_D^{24} + 12.75^\circ; [\alpha]_D^{18} + 12.22^\circ.$$

Die bisher von Herzig und Renner¹⁾ erzielten Resultate lagen zwischen +9° und +11°.

Die zu beschreibenden Versuche zur Methylierung wurden mit zwei Tanninen bestimmter Provenienz ausgeführt. Das eine war von Hrn. Prof. Freudenberg selbst aus Zackengallen nach der von ihm beschriebenen Methode hergestellt, das andere von der Firma Merck aus demselben Material durch Extraktion mit Wasser und Reinigung mittels Äthers gewonnen und als puriss. pro analysi bezeichnet worden. Von beiden Präparaten sind mir größere Mengen zur Verfügung gestellt worden, und ich möchte für das liebenswürdige Entgegenkommen auch hier meinem besten Danke Ausdruck verleihen.

Vor dem Übergang zum experimentellen Teil soll noch Folgendes bemerkt werden: K. Feist und Haun²⁾ haben bei der Methylierung eines von ihnen dargestellten chinesischen Tannins neben Fraktionen vom Gehalt von 37.49—37.61% OCH₃, welche ungefähr dem Methylotannin von Herzig und Tscherne entsprechen würden, merkwürdigerweise auch Fraktionen von wesentlich tieferem Gehalt erhalten, so z.B. von 30.61, 30.72, 33.4, 33.19% OCH₃.

Diesbezüglich wäre zu bemerken, daß die Methylierung von Feist und Haun nicht unter der nach dem heutigen Stand unserer Erfahrung wegen der Möglichkeit einer Umesterung notwendigen Vorsicht vor sich gegangen ist. Zur Erklärung ihrer Resultate scheint aber dieser Umstand nicht zu genügen. Kleinere Werte für den Methoxylgehalt, als den dem Methylotannin entsprechenden, haben wir niemals beobachten können. Zur Aufhellung der Resultate von Feist und Haun verbleibt also nur die Annahme einer unvollkommenen Methylierung.

Beschreibung der Versuche³⁾.

A. Chinesisches Tannin von Freudenberg.

1. Methylierung: Die ersten Versuche sind in der Voraussetzung unternommen worden, daß jetzt ein viel reineres Ausgangsmaterial vorliegen wird und daß dies auch die Reindarstellung des Methylotannins beeinflussen muß. Die Reaktion ging wie früher vor sich, aber schon nach dem Abdestillieren des überschüssigen Diazo-methans ergab sich in der Tat ein bemerkenswerter Unterschied gegen die früher beobachteten Verhältnisse.

¹⁾ M. 30, 543 [1909].

²⁾ Ar. 251, 468 [1913].

³⁾ Von Hans Berger.

Der Rückstand erwies sich jetzt, im Vakuum getrocknet, als feste zu einem Pulver verreibbare Masse. Kalt mit Methylalkohol übergossen, war sie fast ganz unlöslich, krümelig und ließ sich glatt absaugen und auswaschen. In diesem Stadium getrocknet und gewogen, betrug die Ausbeute 74.6% des Ausgangsmaterials. Ein zweiter Versuch ergab ein ganz ähnliches Resultat (Ausbeute 68.6% des Ausgangsmaterials).

Aus beiden Materialien ließ sich durch Ausscheiden aus warmem Methylalkohol reines Methylotannin von richtigem konstanten Methoxylgehalt in ziemlich guter Ausbeute gewinnen.

Es soll nun hier gleich eine Bestimmung der spez. Drehung angefügt werden, welche mit dem reinsten bei den zwei Versuchen gewonnenen Methylotannin ausgeführt wurde. Der Methoxylgehalt war mit 38.09% OCH₃ gefunden worden und die Bestimmung der spez. Drehung lieferte folgendes Resultat:

0.9545 g Sbst. in 50 ccm Benzol gelöst, im 2-dm-Rohr bei 26° bestimmt; beobachtet + 0.475°.

$$[\alpha]_D^{26} = +12.44^\circ.$$

Dadurch, daß die Extraktion mit Methylalkohol in der Kälte vor sich ging, war die Möglichkeit gegeben, nachzuweisen, wie sich der Rest über die Hauptausbeute in bezug auf den Methoxylgehalt verhalten wird. Diese Untersuchung führte zu dem bemerkenswerten Resultat, daß dieser Rest sich immer durch einen höheren Methoxylgehalt auszeichnet als das Methylotannin.

Versuch I mit der Ausbeute von 74.6% des Ausgangsmaterials lieferte als Laugenprodukt 28.8% mit dem Gehalt von 43.07% OCH₃.

Versuch II. Ausbeute 68.6%; Lauge 37.3% des Ausgangsmaterials mit dem Methoxylgehalt von 40.92% OCH₃.

Diese Beobachtung führte zu dem Schluß, daß die in der Lauge enthaltenen Nebenprodukte ihr Entstehen einer eingetretenen Umesterung verdanken, was durch die weiteren Ergebnisse als sicher erwiesen zu betrachten ist.

2. Gewinnung des Pentamethyo-*m*-digallussäure-methylesters.

Bei einem neuerlichen Methylierungsversuch mit dem gleichen Ausgangsmaterial trat merkwürdigerweise der Fall ein, daß der Rückstand nach dem Abdestillieren des Überschusses sich in Methylalkohol in der Kälte glatt löste, so daß von einer Gewinnung des Methylotannins nicht die Rede sein konnte. Außerdem zeigte das Reaktionsprodukt, wie die kalten Laugenprodukte der oben geschilderten zwei Versuche, einen höheren Methoxylgehalt (43.29% OCH₃).

Diese Laugenrückstände zeigten nach den Sommerferien 1921 auf den die Schalen bedeckenden Uhrgläsern sehr schöne Sublimationen in Form feiner Nadeln. Diese sublimierten Krystalle konnten durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt als Trimethyläther-gallussäure-methylester charakterisiert werden. Zur größeren Sicherheit ist auch das Verseifungsprodukt identifiziert worden.

Von den Sublimationen abgesehen, waren mehr oder weniger deutliche Anfänge von Krystallisationen zu bemerken, welche in der amorphen Masse eingebettet waren. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang die Trennung der Krystalle mittels Methylalkohols vorerst bei der oben erwähnten ganz verunglückten Methylierung, bei welcher es sich um 10 g gehandelt hatte. Das Reaktionsprodukt, mit kaltem Methylalkohol angerührt, lieferte einen krystallinischen Rückstand, der sich ganz gut absaugen ließ. In wenig Methylalkohol gelöst, schied sich der Stoff in der Kälte aus und zeigte einen Schmelzpunkt von 116—123°. In diesem Stadium betrug die Menge 0.9 g aus 10 g Ausgangsmaterial. Die Substanz ist dann zweimal umkristallisiert worden, und der Schmelzpunkt lag dann konstant bei 124—127°. Nun betrug die Menge nur mehr 0.455 g.

Bei 100° getrocknet lieferte der Körper bei der Methoxylbestimmung folgende Daten:

0.104 g Sbst. (nach Zeisel): 0.3573 g AgJ.

$C_6H_9(OCH_3)_3COO.C_6H_9(OCH_3)_2.COOCCH_3$. Ber. CH₃ 45.81. Gef. CH₃ 45.34.

Hr. Mauthner¹⁾, der den Methylester der Pentamethyo-*m*-digallussäure zuerst synthetisch hergestellt hatte, hat uns liebenswürdigerweise eine geringe Menge seines Präparates zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm unseren besten Dank auch hier ausdrücken. Der Schmelzpunkt des Präparates von Mauthner wurde bei 126—128° gefunden, der Schmelzpunkt des noch einmal umkristallisierten von mir erhaltenen Präparates lag bei 125—127°; der Misch-Schmelzpunkt unseres Präparates mit dem von Mauthner konnte bei 125—127° beobachtet werden, so daß also an der Identität beider Körper nicht zu zweifeln war.

Eine sehr geringe Menge dieser Substanz wurde auch aus einer der beiden kalten methylalkoholischen Laugen erhalten, doch war nur die Beobachtung des Schmelzpunktes möglich, weil bei der geringen Menge das Absaugen nur mit dem Tonplättchen unter entsprechend großen Verlusten möglich war.

¹⁾ J. pr. [2] 85. 310 [1912].

3. Verbesserungen bei der Methylierung.

Aus den oben mitgeteilten Beobachtungen mußte man den Schluß ziehen, daß durch eine Verunreinigung des Diazo-methans eine Umesterung des bereits gebildeten Methylotannins oder eine hydrolytische Spaltung des Tannins noch vor der Methylierung vor sich geht. Von den gleichen Gesichtspunkten aus haben Fischer und Freudenberg in einer Lösung von Aceton methyliert, um den Methylalkohol zu vermeiden. Wir haben versucht, das Diazo-methan durch fraktionierte Destillation der ätherischen Lösung desselben mit Hilfe von Dephlegmatoren zu reinigen.

Versuch I: Der nunmehr mit dem durch einmalige Destillation gereinigten Diazo-methan und 5.5 g Tannin ausgeführte Versuch verlief wie folgt. Nach dem Abdestillieren hinterblieb ein vakuüm-konstantes Produkt von 6.22 g. Dieses gab, mit kaltem Methylalkohol angerührt, einen absaugbaren, vakuüm-trocknen Rückstand im Gewicht von 4.325 g = 78.5 % des Ausgangsmaterials. Die so gewonnene Substanz enthielt 38.5 % OCH₃, während die kalte methylalkoholische Lauge einen Rückstand lieferte vom Gewicht 1.420 g = 25.8 % des Ausgangsmaterials und dem Methoxylgehalt von 43.54 % OCH₃.

Dieses Resultat schien uns dahin zu deuten, daß ein durch nochmalige fraktionierte Destillation gereinigtes Diazo-methan in der Tat für die Methylierung viel geeigneter ist, und die nunmehr zu beschreibenden Versuche sind stets mit einer Diazo-methan-Lösung ausgeführt worden, welche zweimal destilliert worden war.

Die folgende tabellarische Zusammenstellung soll das Resultat zweier weiterer Versuche veranschaulichen.

Ausgangs-material	Rückstand I, vakuüm-trocken	Rückstand I mit kaltem Methylalkohol ange- rührt, abgesaugt, nach- gewaschen und im Va- kuum konstantgetrockn. Rückstand II	%	Rückstand aus der kalten me- thylalkoho- lischen Lauge. Rückstand III	%
				OCH ₃ des Rückstandes II	
Versuch II 3.43 g	3.75 g	3.275 g = 95.4 % d. Ausg.	38.28	0.320 g = 9.33 %	—
» III 2.98 »	—	2.845 » = 95.4 »	38.67	0.385 » = 12.9 »	40.22

Hier sei noch eine Bestimmung der spez. Drehung angeführt, welche ich bei einem sehr reinen Methylotannin vom Methoxylgehalt 38.05 % vorgenommen habe.

1.0190 g Sbst. in 50 ccm Benzol gelöst, im 2-dm-Rohr bestimmt. Temperatur 24°; beobachtet 0.475°.

$$[\alpha]_D^{24} = + 12.75^\circ.$$

Im Bewußtsein, das reinste bis jetzt dargestellte Methylotannin in Händen zu haben, habe ich zur Erhärtung des Nach-

weises der chemischen Individualität noch folgenden Versuch ausgeführt.

Die bei dem oben angeführten Versuch II gewonnenen 3.275 g mit dem Methoxylgehalt von 38.28% OCH₃ wurden aus Methylalkohol fraktioniert ausgeschieden und auf den Methoxylgehalt geprüft.

Ausgangs-material 3.275 g Gehalt 38.28 % OCH ₃	I. Ausscheidung aus warmem Methylalkohol II. " " " " III. " " " " IV. " " " "	Gewicht g	OCH ₃ %
		Summe	3.185
	I. Ausscheidung aus warmem Methylalkohol	1.45	38.05
	II. " " " "	0.78	—
	III. " " " "	0.51	—
	IV. " " " "	0.445	38.08

Die Übereinstimmung im Methoxylgehalt der Fraktionen I und IV lässt, wie man sieht, nichts zu wünschen übrig.

B. Tannin puriss. pro analysi von Merck.

Mit den neuen Erfahrungen ausgerüstet, haben wir uns dem Studium dieses Präparates zugewendet, zumal alle Versuche von Llerziger und seinen Mitarbeitern mit ihm ausgeführt worden waren.

Das Resultat von zwei Versuchen soll aus folgender Zusammenstellung erschenen werden.

Ausgangs-material	Rückstand I, vakuumtrocken	Rückstand I mit kaltem Methylalkohol ange- rührt, abgesaugt, nach- gewaschen und im Va- kuum konstant getrockn. Rückstand II	% OCH ₃ des Rückstandes II	Rückstand aus der kalten me- thylalkoho- lischen Lauge. Rückstand III	% OCH ₃ des Rückstandes III
Versuch IV 3.22 g " V 2.95 "	— —	3.165 g = 98.3 % d. Ausg. 3.018 " = 102 " "	38.26 38.06	0.525 g = 16.3 % —	41.96 —

Bei einem Methylotannin (Versuch V mit 38.06% OCH₃) wurde auch die spez. Drehung bestimmt.

0.4463 g Sbst. in 25 ccm Benzol gelöst, im 2-dm-Rohr bei 13° bestimmt.

Beobachtet 0.436; [α]_D¹³ = + 12.22.

Der Versuch wurde in 4-proz. statt 2-proz. Lösung wiederholt.

0.9473 g Sbst. in 25 ccm Benzol gelöst, im 2-dm-Rohr bei 14° bestimmt.

Beobachtet 0.893; [α]_D¹⁴ = + 11.78.

Eine Bestimmung in 1-proz. Lösung war praktisch nicht mehr gut ausführbar.

Auch der Versuch der fraktionierten Ausscheidung aus Methylalkohol ist mit dem Merckschen Methylotannin wiederholt worden.

Ausgangsmaterial 2,815 g Gehalt 38,14 % OCH ₃	I. Ausscheidung aus warmem Methylalkohol II. » » » » III. » » » » IV. » » » »	Gewicht g	OCH ₃ %
		1.440	37,81
		0.305	—
		0.405	38,14
		0.590	—
	Summe	2.740	

Wenn man die spez. Drehung und den Methoxylgehalt als Kriterien der Reinheit und der chemischen Individualität gelten läßt, so erscheinen die Beweise für die chemische Individualität des Methylotannins durch das in dieser Arbeit Mitgeteilte bedeutend verstärkt.

Dies vorausgesetzt, ist es durch die glänzenden Ausbeuten an Methylotannin so ziemlich erwiesen, daß die Norverbindung des Methylotannins mindestens rund 90% des chinesischen Tannins ausmacht.

32. Karl Fleischer und Ewald Retze: Zur Darstellung der Benzol-pentacarbonsäure.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universität Frankfurt a. M. u. d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 15. November 1922.)

Die Benzol-pentacarbonsäure gehört zu den schwerer zugänglichen Polycarbonsäuren des Benzols. Schon Baeyer¹⁾ berichtet über vergebliche Versuche, diese Säure aus Mellit- bzw. Hydromellitsäure darzustellen; später finden sich von Friedel und Craft's²⁾, sowie von Verneuil³⁾ einige, allerdings recht unzulängliche Angaben über die Darstellung und Eigenschaften der Pentacarbonsäure. L. Wolff⁴⁾ hat sie als erster in etwas größerer Menge dargestellt und genau beschrieben. Der von ihm eingeschlagene Weg zur Gewinnung der Verbindung bediente sich des Acetessigesters als Ausgangsmaterials und führte über so zahlreiche Reaktionsstufen, daß er als Darstellungsmethode nicht in Frage kam. Eine solche ist in der Folgezeit von Freund und Fleischer⁵⁾ in Gemeinschaft mit E. Gofferjé gegeben worden.

¹⁾ A. Suppl. 7, 8 [1870]; A. 166, 341 [1873].

²⁾ A. ch. [6] 1, 473 [1884]. ³⁾ Bl. [3] 11, 123.

⁴⁾ A. 322, 387 [1902].

⁵⁾ A. 411, 1 [1918]; vergl. auch Fleischer und Siebert. B. 53, 1200 [1920]; A. 422, 283 [1921].