

229. Kurt Brass und Rudolf Smrček: Über die Aufnahme von Depsiden durch Cellulose und über die Bildung von Depsiden aus ungleichen Komponenten.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutschen Techn. Hochschule Prag.]
(Eingegangen am 10. November 1942.)

In einer Reihe von Modellversuchen¹⁾ zum Studium der Aufnahme von Gallotannin durch Cellulose hatte sich herausgestellt, daß nicht die Gallussäure (bzw. *m*-Digallussäure) allein der ausgezeichnete Baustein ist für Gallotanningerbstoffe, sondern daß sie vielmehr darin von der Protocatechusäure (bzw. *m*-Diprotocatechusäure) übertroffen wird. Daher sind jetzt in den erweiterten Aufgabenkreis auch andere und noch unbekannte Di-polyoxycarbon-säuren einbezogen worden.

Die letzteren, esterartige Verknüpfungen zweier Moleküle von Phenol-carbonsäuren, also Esteranhydride, geben der „Estergruppe“ der Gallo-tannine ihren Namen²⁾. Komplexe esterartig verknüpfter Phenolcarbonsäuren sind die Depside³⁾, die zwar in die gleiche Klasse von Naturstoffen ein-gerührt werden wie die Gerbstoffe, jedoch kaum mehr als Gerbstoffe anzu-sehen sind, da ihnen deren übliche Merkmale, wie Leimfällung und kolloide Eigenschaft ihrer Lösungen in Wasser abgehen. Jedoch kann man ohne Zweifel Depside bzw. Didepside vom Typus Digallussäure oder der Diossellin-säure (Lecanorsäure, I) als Baustein von Gerbstoffen ansehen. Daher sind die noch unbekannten Didepside aus Salicylsäure und Protocatechu-säure, Salicylsäure und Gallussäure, Protocatechusäure und Gallussäure jetzt synthetisch hergestellt und ihre wäßrigen Lösungen der Cellulose dargeboten worden. Dabei handelt es sich also durchweg um Depside aus ungleichen Komponenten, zum Unterschied von Digallussäure, Diprotocatechusäure u. ä.

Es ist hier am Platz, über die Konstitution der Digallussäure⁴⁾ kurz zu be-richten. Die mit Hilfe der Carbomethoxy-Derivate gewonnene Digallussäure⁵⁾ wurde von E. Fischer anfänglich für die *para*-Verbindung gehalten, denn die benutzte Di-carbomethoxy-gallussäure gab bei der Methylierung und nachträglichen Verseifung die 4-Methyläther-gallussäure⁶⁾. Die später ausgeführte erschöpfende Methylierung der Digallussäure lieferte aber den Methyläster der Pentamethyl-*m*-digallussäure⁷⁾, woraus zu schließen war, daß auch die ursprüngliche Digallussäure eine *meta*-Verbindung sei. Zu dem gleichen Ergebnis führte die Synthese der Digallussäure aus Carboxylo-gallus-säure⁸⁾, wo die Verknüpfung in der *meta*-Stellung von vornherein wahrscheinlich war.

¹⁾ K. Brass u. O. Grönych, Kolloid-Ztschr. **78**, 51 [1937]; s. a. K. Brass, F. Oppelt u. A. Weichert, Journ. prakt. Chem. [2] **148**, 35 [1937]; K. Brass, Angew. Chem. **49**, 574 [1936].

²⁾ K. Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin, Berlin 1933, S. 4.

³⁾ E. Fischer u. K. Freudenberg, A. **372**, 32 [1910].

⁴⁾ E. Fischer, B. **41**, 2875 [1908]; E. Fischer u. K. Freudenberg, B. **46**, 1116 [1913]; E. Fischer, M. Bergmann u. W. Lipschitz, B. **51**, 45 [1918]; E. Fischer, B. **52**, 809 [1919] (Letzte Arbeit v. E. Fischer).

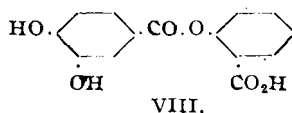
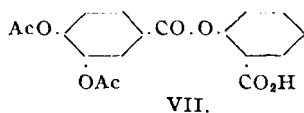
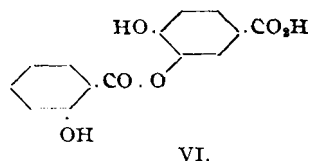
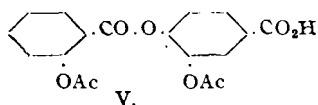
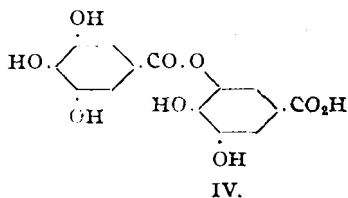
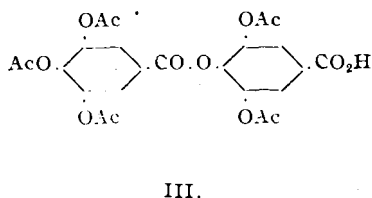
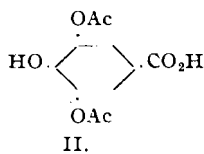
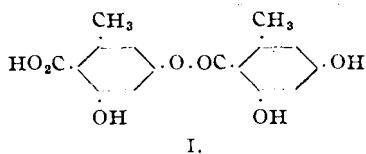
⁵⁾ B. **41**, 2875 [1908]; **42**, 215, 1015 [1909]; E. Fischer u. K. Freudenberg, A. **372**, 32 [1910]; **384**, 225 [1911]; **389**, 198 [1912].

⁶⁾ E. Fischer u. O. Pfeffer, A. **389**, 198 [1912]; E. Fischer u. K. Freudenberg, B. **45**, 2709 [1912].

⁷⁾ E. Fischer u. K. Freudenberg, B. **46**, 1116 [1913]; E. Fischer, B. **46**, 3280 [1913] (Vortrag); F. Mauthner, Journ. prakt. Chem. [2] **85**, 310 [1912].

⁸⁾ E. Fischer u. K. Freudenberg, l. c., Fußn. 7.

In der Tat gab diese Digallussäure bei der Permethylierung gleichfalls den charakteristischen Methylester der Pentamethyl-*m*-digallussäure⁹⁾. Die Anwendung der acetylierten Phenolcarbonsäuren wurde gleichfalls für die Darstellung der Digallussäure angewendet⁴⁾



und zwar in der Hoffnung, auf diesem Weg die noch fehlende *para*-Verbindung zu gewinnen. Die Konstitution der angewandten Diacetyl-gallussäure (II) wurde durch ihre Überführung in die 4-Methyläther-gallussäure¹⁰⁾ bewiesen. Bei ihrer Kupplung mit Triacetyl-galloylchlorid entsteht Pentaacetyl-digallussäure, die nach ihrer Herkunft Pentaacetyl-*p*-digallussäure (III) sein muß. Wird sie aber mit Ammoniak verseift, so entsteht wiederum die *meta*-Verbindung (IV), deren Konstitution nach ihrer Synthese aus Carbylo-gallussäure⁹⁾ feststeht. Es findet also bei der Abspaltung der Acetylgruppen gleichzeitig eine Wanderung des Galloyls aus der *para*- in die *meta*-Stellung statt und das Endprodukt ist *m*-Digallussäure.

Für die synthetische Gewinnung neuer Didepside haben wir die Acetyl-Derivate⁴⁾ ihrer Komponenten verwendet, und zwar ließen wir diese ohne Verdünnungsmittel und bei Abwesenheit von Alkali direkt aufeinander einwirken.

So wurde die Verknüpfung von Salicylsäure und Protocatechusäure erreicht durch unmittelbare Einwirkung von Acetyl-salicylsäurechlorid auf 3-Acetyl-protocatechusäure. Das primäre Reaktionsprodukt (V) wird daraufhin in Aceton-Lösung mit Ammoniak verseift und das Depsid mit konz. Salzsäure zur Abscheidung gebracht. Was nun seine Konstitution anbelangt, so muß ausgegangen werden von dem primären Reaktionsprodukt (V). Bei der Verseifung seiner Acetylgruppen darf man entsprechend der Wanderung

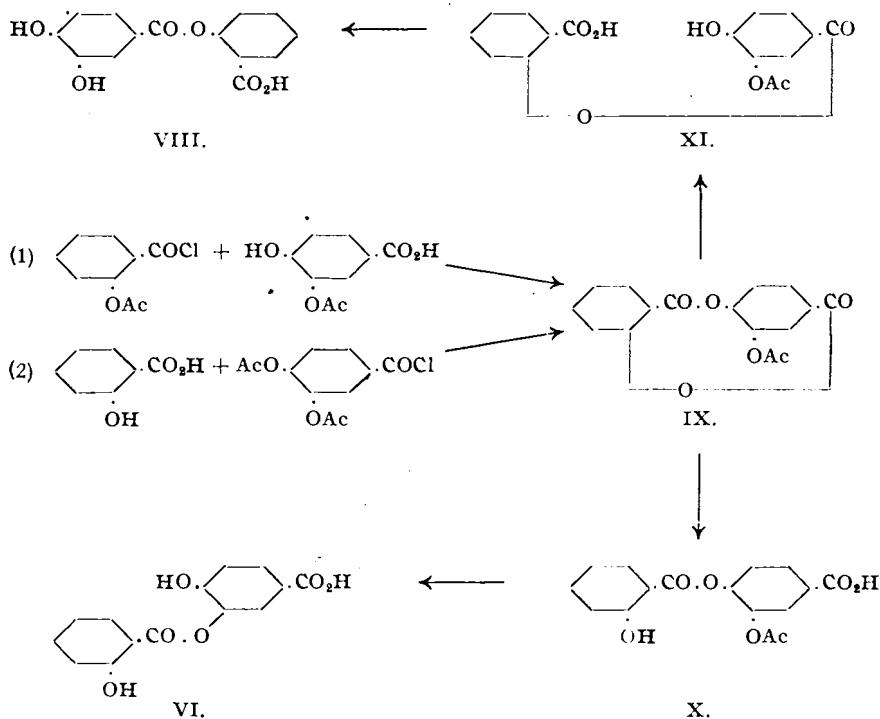
⁹⁾ Fischer u. Freudenberg, s. Fußnote 7.

¹⁰⁾ Fischer u. Freudenberg, A. **384**, 225 [1911].

des Galloyls bei der Abspaltung der Acetylgruppen der Pentaacetyl-*p*-digallussäure (III), eine Wanderung des Restes der Salicylsäure aus der *para*- in die *meta*-Stellung annehmen, wonach die Konstitution VI zutreffen würde.

Unerwarteterweise zeigte sich aber, daß das gleiche Didepsid erhalten wird durch Einwirkung von Diacetyl-protocatechusäurechlorid auf Salicylsäure. In diesem Fall müßte dem ersten Einwirkungsprodukt die Formel VII zukommen. Bei der Verseifung seiner Acetylgruppe kann jedoch nur das Didepsid VIII entstehen, denn mit der Acetylabspeilung kann hier die Wanderung eines Säurerestes nicht verbunden sein. Da aber eine Umwandlung von VIII in VI oder umgekehrt ausgeschlossen erscheint, so gibt es für die Bildung des gleichen Depsids in zwei verschiedenen Reaktionen zunächst keine Erklärung.

Durch die Annahme der Bildung eines ringförmigen Zwischenprodukts, die noch vor der Reaktionsstufe V (oder VII) erfolgt, läßt sich eine Erklärung dieser Erscheinung finden. Die Formelbilder erläutern sie.



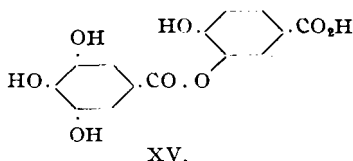
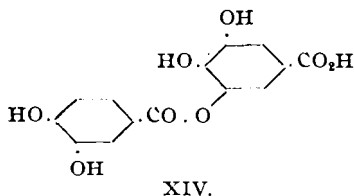
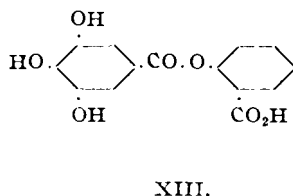
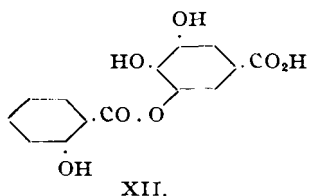
Die wiedergegebene Reaktionsfolge stützt sich auf die Tatsache, daß bei der unmittelbaren Einwirkung des Säurechlorids der peracetylierten Komponente auf die teilweise acetylierte zweite Komponente nicht nur Bildung von Chlorwasserstoff, sondern auch Abspaltung von Essigsäure beobachtet wurde. Man sieht, daß es möglich ist, sowohl bei der Einwirkung von Acetylsalicylsäurechlorid auf 3-Acetyl-protocatechusäure (1) als auch bei der Einwirkung von Diacetylprotocatechusäurechlorid auf Salicylsäure (2) unter jedesmaliger

Abspaltung von je 1 Mol. Chlorwasserstoff und Essigsäure die Bildung des gleichen Zwischenprodukts IX anzunehmen.

Bei der folgenden Einwirkung von Ammoniak erfolgt Ringöffnung durch Hydrolyse (X) und Abspaltung der Acetylgruppen. Gleichzeitig wandert der Rest der Salicylsäure aus der *para*- in die *meta*-Stellung und es entsteht das Depsid VI. Es ist aber auch möglich, daß die Einwirkung von Ammoniak auf die Zwischenstufe IX so verläuft, daß die Ringöffnung durch Hydrolyse zu der Verbindung XI führt. Die gleichzeitige Abspaltung der Acetylgruppe berücksichtigend, kommt man bei diesem Reaktionsverlauf zu dem Didepsid VIII.

Durch die bisherigen Versuche läßt sich die Entscheidung darüber, welches Depsid (VI oder VIII) sich gebildet hat, nicht treffen. Die Konstitution läßt sich aber aufklären durch Permethylierung des Depsids und nachfolgende totale Hydrolyse des permethylierten Didepsids. Dabei sind als Spaltstücke des permethylierten Depsids VI zu erwarten die 4-Methyläther-protocatechusäure (Isovanillinsäure)¹¹⁾ und *o*-Methoxy-benzoesäure. Dagegen würden entstehen bei der Hydrolyse des permethylierten Depsids VIII Dimethyläther-protocatechusäure (Veratrumsäure)¹²⁾ und Salicylsäure. Der Mangel an Substanz, die für die folgenden Aufnahmeversuche gebraucht wurde, erlaubte es noch nicht, diese Konstitutionsaufklärung durchzuführen. Sie wird nachgeholt werden.

In gleicher Weise wurde die Verknüpfung von Salicylsäure mit Gallussäure erzielt aus Acetylsalicylsäurechlorid und 3,5-Diacetyl-gallussäure oder aus Triacetyl-gallussäurechlorid und Salicylsäure. Auch hier wurde in beiden Fällen das gleiche Didepsid (XII oder XIII) erhalten. Die gleichen Überlegungen, die durch die Reaktionsfolgen 1 und 2 sowie durch die Formelbilder



VI, VIII, IX, X und XI wiedergegeben sind, führen auch hier zu dem Schluß, daß es zunächst unentschieden bleibt, ob dem entstandenen Didepsid die Formel

¹¹⁾ Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie, 4. Aufl. Bd. X [1927], S. 393; K. U. Matsumoto, B. **11**, 126 [1878]; O. L. Fischer u. G. Dangschat, B. **65**, 1013 [1932].

¹²⁾ Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie, 4. Aufl. Bd. X [1927], S. 393; C. Graebe u. E. Martz, A. **340**, 217; W. M. Rodionow u. A. M. Fedorowa, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **271**, 287 [1933]; G. Bargellini u. F. Madesani, Gazz. chim. Ital. **61**, 684 [1931].

XII oder XIII zukommt. Weiterhin gilt auch hier, daß die totale Hydrolyse des permethylierten Depsids zur Konstitutionsaufklärung führen werde. Spaltstücke sind im Fall des Depsids XII die 4.5-Dimethyläther-gallussäure¹³⁾ und *o*-Methoxy-benzoesäure, im Fall des Depsids XIII Trimethyläther-gallussäure¹⁴⁾ und Salicylsäure.

Schließlich führte in analoger Weise die Verknüpfung von Protocatechusäure und Gallussäure aus Diacetylprotocatechusäurechlorid und 3.5-Diacetyl-gallussäure oder aus Triacetyl-gallussäurechlorid und 3-Acetyl-protocatechusäure wiederum zu dem gleichen Didepsid. Die Begründung seiner möglichen Konstitutionen (XIV oder XV) ist ähnlich wie früher. Auch hier werden durch die totale Verseifung des permethylierten Depsids Spaltstücke erhalten werden, die zur Konstitutionsaufklärung führen müssen. Die Hydrolyse des permethylierten Depsids XIV muß ergeben Dimethyläther-protocatechusäure¹²⁾ und 4.5-Dimethyläther-gallussäure¹³⁾, jene des permethylierten Depsids XV muß ergeben Trimethyläther-gallussäure¹⁴⁾ und 4-Methyläther-protocatechusäure¹¹⁾.

Die Eigenschaften der neuen Didepside ähneln einander in mancher Beziehung, sie zeigen aber auch gewisse Verschiedenheiten. In krystallisierter Form konnte keines von ihnen erhalten werden. In Wasser sind sie schwer löslich und bilden leicht übersättigte Lösungen. Die Löslichkeit in Wasser geht aus der folgenden Übersicht hervor, in die zu Vergleichszwecken auch die Löslichkeiten von *m*-Diprotocatechusäure und *m*-Digallussäure mit aufgenommen sind.

Didepsid	Sbst. : Wasser (von 18°)	
Salicylsäure-Protocatechusäure	1	1500
Salicylsäure-Gallussäure	1	1350
<i>m</i> -Diprotocatechusäure ¹⁵⁾	1	5400
Protocatechusäure-Gallussäure	1	750
<i>m</i> -Digallussäure ¹⁶⁾	1	450

Ihre methylalkoholischen Lösungen werden durch EisenIII-chlorid oliv, violett und grün. Leimlösung wird nur von dem Didepsid Protocatechusäure-Gallussäure gefällt. Das Didepsid Salicylsäure-Protocatechusäure fällt Leimlösung nicht, während durch das Didepsid Salicylsäure-Gallussäure Leimlösung nur schwach getrübt wird.

† In die Untersuchung der Aufnahme der Didepside aus ihren wäßrigen Lösungen durch Cellulose nach der schon früher geschilderten Methodik¹⁾ ist auch die Überprüfung der Aufnahme von *m*-Diprotocatechu-

¹³⁾ Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie, 4. Aufl. Bd. X [1927], S. 484; M. Nierenstein, Analyst **61**, 294.

¹⁴⁾ Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie, 4. Aufl. Bd. X [1927], S. 481; siehe C. Graebe u. E. Martz, FuBn. 12 u. M. Nierenstein, FuBn. 13; J. C. Bell u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1934**, 813; E. Manthner, Org. Syntheses, Sammelband **1**, 500 [1932].

¹⁵⁾ Fischer u. Freudenberg, FuBn. 10, machen über die Löslichkeit der *m*-Diprotocatechusäure die Angabe, daß sie „nach einer ungefähren Bestimmung“ 1 : 2500 bei Zimmertemperatur betrage.

¹⁶⁾ Die Angaben über die Löslichkeit der *m*-Digallussäure in Wasser von 25°, die aus den Veröffentlichungen v. Fischer u. seinen Mitarbeitern zu entnehmen sind (FuBn. 4) lauten wesentlich anders: Fischer u. Freudenberg, 1 : 860, Fischer, Bergmann u. Lipschitz, 1 : 1860 u. 1 : 1900.

säure und *m*-Digallussäure eingeschaltet worden. Wir fanden diesmal bei Anwendung von reiner *m*-Diprotocatechusäure den beträchtlich höher liegenden Teilungskoeffizient $Q = 16.39$ gegenüber dem früher mit nicht einwandfreier *m*-Diprotocatechusäure ermittelten (11.85). Dagegen blieb auch in den neuen Versuchen der damals gefundene Teilungskoeffizient von *m*-Digallussäure unverändert ($Q = 10.36$ bzw. 10.48). Die folgende Zahlenreihe gibt die (mit 10^4 multiplizierten) Adsorptionswerte für Viscose an. Durch 100 dividiert erhält man aus ihnen unmittelbar die entsprechenden Teilungskoeffizienten Q . Zum Vergleich wurden Gallussäure und Protocatechusäure in die Zahlenreihe ebenfalls aufgenommen. Sie schließt an an die früher¹⁾ mitgeteilten Adsorptionswerte.

Gallussäure.....	314	Salicylsäure-Protocatechusäure.	1209
Protocatechusäure.....	637	Protocatechusäure-Gallussäure.	1420
<i>m</i> -Digallussäure	1036	<i>m</i> -Diprotocatechusäure	1639
Salicylsäure-Gallussäure	1143		

Das Ergebnis der Aufnahmeversuche besteht im wesentlichen in der Feststellung, daß die *m*-Digallussäure trotz ihrer großen Bedeutung für den Aufbau von natürlichen Gallotanninen von anders zusammengesetzten Depsiden in ihrer Wirkung ohne Zweifel übertroffen wird. Schon der Eintritt der Salicylsäure als Partner der Gallussäure erhöht Q auf 11.43. Noch erheblicher wird dieses Anwachsen von Q durch den Eintritt der Protocatechusäure als Komponente von Depsiden. Ist es aber schließlich die Protocatechusäure allein, die ein Didepsid aufbaut, so ist dessen Teilungskoeffizient ($Q = 16.39$) bei weitem der höchste geworden in der ganzen Reihe. Es ist daher mit Sicherheit anzunehmen, daß die Protocatechusäure sich beim synthetischen Aufbau von Gerbstoffen oder gerbstoffähnlichen Depsiden sehr günstig auswirken wird und daß die so aufgebauten Gerbstoffe jene übertreffen werden, die auf der Grundlage der Gallussäure stehen.

Beschreibung der Versuche.

Salicylsäure-Protocatechusäure (VI oder VIII).

Das Gemisch von 7.5 g (etwas mehr als 1 Mol.) öligem Acetylsalicylsäurechlorid¹⁷⁾ und 7 g (1 Mol.) 3-Acetyl-protocatechusäure¹⁸⁾ vom Schmp. 198⁰, oder von 9 g Diacetyl-protocatechusäurechlorid¹⁹⁾ vom Schmp. 48⁰ und 5 g Salicylsäure, wird in einem Kölbchen auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Entwicklung von Chlorwasserstoff wird es sirupartig. Nach dem Ablauf der Hauptreaktion erwärmt man noch kurz. Beim Erkalten wird die Reaktionsmasse glashart und spröde. Man löst in warmem Aceton, versetzt die abgekühlte Lösung mit Ammoniak (4 Mol.) und läßt 2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur unter Durchleiten von Stickstoff stehen. Von schwarzen Verunreinigungen und von etwas Disalicylid (Krystallnadeln, Schmp. 211⁰, aus Aceton mit Ammoniak als gelber Niederschlag fällbar²⁰⁾) wird abfiltriert und aus dem Filtrat das Depsid unter Eiskühlung mit konz.

¹⁷⁾ R. Anschütz, A. **367**, 172 [1909]; A. W. Titherley, Journ. chem. Soc. London **89** II, 1318 [1906].

¹⁸⁾ R. Lesser u. G. Gad, B. **59**, 233 [1926].

¹⁹⁾ T. Malkin u. M. Nierenstein, B. **61**, 797 [1928].

²⁰⁾ A. Einhorn, B. **35**, 3646 [1902], u. R. Anschütz, B. **52**, 1875 [1919]. Das Disalicylid entstand auch bei der Darstellung der Salicylogallussäure.

Salzsäure abgeschieden. Flockiger Niederschlag, der sich sehr langsam absetzt. Nach 12 Stdn. wird filtriert. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Neutralisieren mit Ammoniak, Einengen auf ein Drittel und Wiederansäuern noch eine kleine Menge. Ausb. 6 g (60% d. Th.). Die vereinigten Rohprodukte mehrerer Ansätze löst man in Aceton und fällt mit Wasser. Die Fällung wird 2- bis 3-mal aus siedendem Wasser umgelöst. Die farblose Substanz blieb immer amorph, Krystallbildung konnte nicht erzielt werden. Unveränderlicher Schmp. 180—182°. Löslichkeit in Wasser von 18° 1:1500. Leicht löslich in Aceton und in Methylalkohol, unlöslich in Chloroform. In methylalkohol. Lösung mit EisenIII-chlorid olivgrüne Färbung. Die gesättigte wäßr. Lösung fällt eine Leimlösung nicht.

$C_{14}H_{10}O_6$. Ber. C 61,31, H 3,65, Mol.-Gew. 274.
Gef. „ 61,27, 61,17, „ 4,09, 3,91, „ 277, 286 (ebullioskop.)

Salicylsäure-Gallussäure (XII oder XIII).

Aus dem molaren Gemisch von 10 g Acetylsalicylsäurechlorid¹⁷⁾ und 12 g 3.5-Diacetyl-gallussäure²¹⁾ vom Schmp. 168° (oder von 12.5 g Triacetyl-gallussäurechlorid⁴⁾ vom Schmp. 102.5° und 5.5 g Salicylsäure) wird das Kondensationsprodukt in der beschriebenen Weise hergestellt. Die Verseifung der gleichfalls glasigen und spröden Verbindung erfolgt auch hier in Aceton mit Ammoniak. Ausb. 4.5 g (41% d. Th.). Man vereinigt die Rohprodukte mehrerer Ansätze und fällt aus wenig heißem Methylalkohol (Tierkohle) kalt mit Wasser. Diese Behandlung wiederholt man. Der unveränderliche Schmp. 195—197° wird erst nach wiederholtem Umlösen aus siedendem Wasser erreicht. Krystallisation ist auch bei anderen Reinigungsverfahren nie gelungen. Löslichkeit in Wasser bei 18° 1:1350. Leicht löslich in Aceton, Methylalkohol, unlöslich in Chloroform. Die methylalkohol. Lösung wird durch EisenIII-chlorid violett. Leimlösung wird durch seine wäßr. Lösung nur schwach getrübt.

$C_{14}H_{10}O_7$. Ber. C 57,93, H 3,44, Mol.-Gew. 290.
Gef. „ 57,49, 57,32, „ 4,09, 3,92, „ 319, 303 (ebullioskop.)

Protocatechusäure-Gallussäure (XIV oder XV).

15 g kryst. Diacetyl-protocatechusäurechlorid¹⁹⁾ vom Schmp. 48° und 15 g 3.5-Diacetyl-gallussäure²¹⁾ vom Schmp. 168°, oder 15 g kryst. Triacetyl-gallussäurechlorid⁴⁾ vom Schmp. 102—103° und 10 g 3-Acetyl-protocatechusäure¹⁸⁾ vom Schmp. 198°, werden zunächst wie oben geschildert verarbeitet. Nach dem Ansäuern der ammoniakalischen Lösung war es notwendig, das Aceton zu verjagen und das Depsid mittels Kochsalz auszusalzen. Flockiger Niederschlag. Nach 12 Stdn. filtrieren. Ausb. 5.2 g (30% d. Th.). Man fällt wie oben angegeben aus Methylalkohol und löst aus siedendem Wasser um. Unveränderlicher Schmp. 218—223°. Krystallisation ist auch hier niemals beobachtet worden. Mit EisenIII-chlorid wird die methylalkohol. Lösung grün. Löslichkeit in Wasser von 18° 1:750. Die sonstigen Eigenschaften sind die gleichen wie die der beiden oben beschriebenen Depside. Leimlösung wird durch die wäßr. Lösung gefällt.

$C_{14}H_{10}O_8$. Ber. C 54,9, H 3,26, Mol.-Gew. 306.
Gef. „ 54,78, 55,07, „ 3,42, 3,58, „ 314, 291 (ebullioskop.).

²¹⁾ M. Nierenstein, B. 34, 1688 [1901].

Von den bekannten Didepsiden die wir für die Aufnahmeversuche verwendeten, seien noch erwähnt die *m*-Digallussäure und die *m*-Diprotocatechusäure. Beide wurden nach E. Fischer und Mitarbb.⁴⁾ hergestellt, gereinigt und analytisch überprüft.

m-Digallussäure: Unter dem Mikroskop einheitlich, krystalline Struktur, ausgeprägte Krystallformen nicht vorhanden. Sintert bei 258° und schmilzt bei 265°.

Mol.-Gew. Ber. 322. Gef. 362, 344.

m-Diprotocatechusäure: Unter dem Mikroskop feinkörnig, einheitlich, ohne Ansätze zur Krystallbildung. Unveränderlicher Schmp. 237—238°.

Mol.-Gew. Ber. 290. Gef. 300, 298.

Protocatechusäure: Diese wurde von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt (Main)-Höchst, freundlicherweise zur Verfügung gestellt, wofür auch hier der beste Dank ausgesprochen wird. Schmp. 198°.

Gallussäure: „Gallussäure W Pulver, wasserfrei“ wurde in zuvorkommender Weise von der J. R. Geigy A.-G., Basel, zur Verfügung gestellt, wofür nochmals der beste Dank ausgesprochen sei. Schmp. 239°.

Angewandte Cellulose: Viscosekunstseide Ia 150, Schußdrehung, gebleicht im Strang. Sie wurde uns von der Böhmischem Glanzstoff-Fabrik, System Elberfeld, Lobositz a. E., in zuvorkommender Weise gestiftet und kam ohne weitere Reinigung zur Anwendung¹⁾.

Arbeitsmethodik: Es ist an der früher bewährten Methodik¹⁾ festgehalten worden. Die Depside wurden in ausgekochtem dest. Wasser bei Siedehitze gelöst, die Lösung 2 Tage stehen gelassen und während dieser Zeit mehrmals durchgeschüttelt, da diese Substanzen leicht übersättigte Lösungen bilden. Nach dem Filtrieren läßt man die Lösungen jedenfalls noch einen Tag stehen. Da es sich durchweg um schwer lösliche Verbindungen handelt, konnten diese nur in sehr verdünnten Lösungen zur Anwendung kommen. Die Konzentrationen bewegten sich zwischen 0,013 M.M. (Diprotocatechusäure) und 0,73 M.M. (Digallussäure) in 100 ccm, was 0,003—0,235-proz. Lösungen entspricht. Mit Ausnahme der Lösungen von Diprotocatechusäure waren die Konzentrationen in keinem Fall niedriger als 0,038 M.M. in 100 ccm, und mit Ausnahme der Lösungen der Digallussäure niemals höher als 0,437 M.M. in 100 ccm. Es handelte sich also bei der niedrigsten Konzentration um eine 0,011-proz. Lösung und bei der höchsten Konzentration um eine 0,14-proz. Lösung. Setzt man in Rechnung, daß jeweils etwa 5 g Substrat bei jedem Versuch mit 100 ccm Lösung („Flottenverhältnis“ 1:20) verwendet wurden, so ergibt dies nach technischen Begriffen im Falle der niedrigsten Konzentration eine 0,22-proz., im Falle der höchsten Konzentration eine 2,8-proz. Gerbung. Die Versuche waren also den technischen Bedingungen recht gut angeglichen. Bei der höchsten Konzentration (Digallussäure, 0,728 M.M. in 100 ccm = 0,235-proz. Lösung) ergibt sich sogar eine 4,7-proz. Gerbung.

230. Paul Baumgarten und Trautgard Otto: Über Schwefelsäure-Abkömmlinge des Formaldehyds, I. Mitteil.: Methylen-dischwefelsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. November 1942.)

Über die Reaktion zwischen Formaldehyd und Schwefelsäure, die in erster Phase unter Addition der beiden Partner zu der bisher unbekannten Oxymethyl-schwefelsäure, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, führen müßte, liegen anscheinend keine Untersuchungen vor. Bekannt war nur die bei der Umsetzung von rauchender Schwefelsäure mit Paraformaldehyd leicht erfolgende Bildung des