

tigem Umschütteln mit 90 ccm Benzol versetzt. Dabei wurden vor allem die Verunreinigungen, aber auch ein Teil des Catechins als Sirup niedergeschlagen. Die hellgelbliche acetonisch-benzolische Lösung wurde abgegossen und i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 10 ccm heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Talkum geklärt und filtriert. Aus dem Filtrat krystallisierten in einigen Stdn. 200 mg *d*-Catechin in blaß rosafarbenen Nadeln. Die Aceton-Benzol-Reinigung wurde mit dem Rückstand der ersten Aceton-Benzol-Fällung noch 2 mal durchgeführt und lieferte nochmals 100 mg *d*-Catechin.

In gleicher Weise wurde auch die erste alkohol. Lösung (A) aufgearbeitet und ergab 600 mg *d*-Catechin.

Das Rohprodukt lieferte, aus Wasser umkristallisiert, 800 mg *d*-Catechin vom Schmp. 93—95° (Tetrahydrat). Nach dem Trocknen bei 55°/15 Torr über Diphenylphosphoroxyd (Gewichtsverlust 19.93%, ber. 19.89%) schmolz die Verbindung bei 174.5—175°; $[\alpha]_D^{20}$: $+0.29^\circ \times 2/1 \times 0.0402 = +14.4 \pm 1^\circ$ (wasserfr. Sbst., Aceton + Wasser 1 : 1). Diese spezif. Drehung ist etwas geringer als die von Freudenberg²⁾ für *d*-Catechin angegebene (+17.1°). Ob dieser Umstand durch eine Beimengung eines isomeren Catechins verursacht ist, haben wir in Anbetracht der kleinen Substanzmenge nicht festgestellt.

Das Catechin aus den Kastanienschalen wurde acetyliert und ergab in guter Ausbeute Pentaacetyl-*d*-catechin vom Schmp. 131—132°; $[\alpha]_D^{20}$: $+0.77^\circ \times 2/1 \times 0.040 = +38.5^\circ$ (Tetrachloräthan).

Die Misch-Schmelzpunkte mit Vergleichspräparaten, für deren Überlassung wir Hrn. Prof. Freudenberg zu Dank verpflichtet sind, zeigten keine Erniedrigung.

79. Otto Th. Schmidt, Manfred Heintzeler *) und Walter Mayer: Chebulinsäure, I. Mitteilung**).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]
(Eingegangen am 4. April 1947.)

Der schön krystallisierende Anteil der Gerbstoffe der Myrobalanen, die Chebulinsäure, enthält ein sauerstoffreiches Spaltstück, die „Spaltsäure“, von der wahrscheinlichen Formel $C_{14}H_{14}O_{11}$, in welchem ein bisher bei den natürlichen Gerbstoffen noch nicht beobachtetes Bauprinzip vorliegt. Die Untersuchung dieser Spaltsäure und ihrer Methylierungsprodukte (Hexamethyl-Spaltsäure $C_{20}H_{26}O_{11}$ und Trimethyl-Spaltsäure $C_{17}H_{20}O_{11}$) erlaubt bis jetzt folgende Aussagen: Von den 11 Sauerstoffatomen der Spaltsäure können 6 in drei Carboxylgruppen, 3 als vicinale, aromatische Oxygruppen und 1 als tertiäre Oxygruppe untergebracht werden. Für das 11. Sauerstoffatom ist ätherartige, vielleicht cyclische Anordnung anzunehmen. Die früher von anderer Seite postulierte Diphenylmethan-Anordnung des Kohlenstoffgerüsts der Spaltsäure kann ausgeschlossen werden.

Aus den früheren Untersuchungen¹⁾ ist für den Bau der Chebulinsäure, die auch unter dem Namen „Eutannin“ bekannt ist, folgende Vorstellung gewonnen worden: Ein Molekül

¹⁾ K. Freudenberg, O. Böhme u. A. Beckendorf, B. 54, 1904 [1921].

²⁾ M. Heintzeler, Dissertat. Heidelberg 1944.

**) Zugleich II. Mitteil. über natürliche Gerbstoffe; I. Mitteil.: O. Th. Schmidt u. G. Hüll, s. vorstehende Arbeit.

¹⁾ Fridolin, Dissertat. Dorpat 1884; W. Adolphi, Arch. Pharmaz., 230, 684 [1892]; H. Thoms, Apotheker Ztg. 21, 354 [1906]; C. 1906 I, 1829; Arb. aus d. Pharmaz. Inst. Berlin 9, 78 [1912]; W. Richter, Dissertat. Erlangen 1911; Arb. aus d. Pharmaz. Inst. Berlin 9, 85 [1912]; E. Fischer u. K. Freudenberg, B. 45, 918 [1912]; E. Fischer u. M. Bergmann, B. 51, 314 [1918]; K. Freudenberg, B. 52, 1238 [1919]; K. Freudenberg u. B. Fick, B. 53, 1728 [1920]; K. Freudenberg u. Th. Frank, A. 452, 303 [1927].

Glucose trägt zwei Moleküle Gallussäure und ein Molekül einer sehr sauerstoffreichen „Spaltsäure“ $C_{14}H_{14}O_{11}$, die ihrerseits mit einem dritten Molekül Gallussäure verbunden ist. Dem Gesamt molekül kommt die Formel $C_{41}H_{34}O_{27}$ zu. Bei der partiellen Hydrolyse durch Kochen mit Wasser entsteht ein Molekül einer schön krystallisierenden Digalloylglucose, ein Molekül Gallussäure und ein Molekül Spaltsäure. Durch Nachhydrolyse mit Tannase wird auch die Digalloylglucose gespalten, so daß die erwähnten einzelnen Bausteine freigelegt werden. Die Haftstellen der beiden Gallussäure-Reste am Zucker sind nicht sicher bekannt. In Frage kommen vielleicht die Hydroxyle 3 und 6. Sicher ist es, daß die beiden Gallussäuren nicht als Galloyl-gallussäure, sondern einzeln gebunden sind. Unbewiesen ist auch die Haftstelle der Spaltsäure am Zucker. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um eine glucosidische Bindung in 1-Stellung, möglicherweise um eine weitere Verknüpfung der beiden Komponenten, etwa in 2-Stellung. Über den Ort der Bindung des dritten Moleküls Gallussäure an der Spaltsäure ist schon deshalb nichts bekannt, weil deren Konstitution selbst noch völlig unaufgeklärt ist.

Während Chebulinsäure selbst sehr schön krystallisiert, ist bisher noch kein krystallisierendes Derivat von ihr beschrieben worden. Unter diesen Abkömmlingen wandten wir unser Interesse vor allem dem Methylierungsprodukt zu, das wir in Anlehnung an E. Fischer und M. Bergmann²⁾ durch Einwirkung von Diazomethan darstellten. Diese Methylo-chebulinsäure enthält 13 Methoxygruppen, von denen 9 auf die 3-Gallussäuren moleküle, 3 auf eine vicinale Anordnung dreier aromatischer Oxygruppen im Spaltsäure-Anteil und das letzte auf eine freie Carboxylgruppe, ebenfalls des Spaltsäure-Teils, entfallen. Obgleich freie Chebulinsäure schon durch 24-stdg. Kochen mit Wasser glatt gespalten wird, erleidet Methylo-chebulinsäure bemerkenswerterweise keinerlei Hydrolyse, wenn man sie in schwefelsaurer, wäßrig-propylalkoholischer Lösung beim gleichen pH wie bei der Hydrolyse der unmethylierten Verbindung 24 Std. kocht. Methylo-chebulinsäure enthält noch 3 aktive Wasserstoffatome und läßt sich mit Methyljodid und Silberoxyd zu einer ebenfalls amorphen „Permethylo-chebulinsäure“ weitermethylieren, die 15 Methoxygruppen und noch 1 aktives Wasserstoff-Atom enthält.

Der Frage nach den Haftstellen am Zucker und somit nach der Konstitution des Gesamt-Moleküls der Chebulinsäure müssen noch spätere Studien gewidmet werden. Es erschien uns vordringlich, zuerst die Spaltsäure aufzuklären, zumal in ihr offenbar ein neuartiges, bei den natürlichen Gerbstoffen bisher noch nicht beobachtetes Bauprinzip vorliegt.

Die Spaltsäure verbraucht bei der Titration 3 Äquiv. Lauge³⁾, während das schön krystallisierte Thalliumsulz⁴⁾ und das ebenfalls krystallisierte Brucinsalz³⁾, die beide zur Abscheidung und Reinigung der Spaltsäure von Bedeutung sind, nur 2 Äquiv. Base gebunden enthalten. Die Säure gibt eine rein blaue Eisenchlorid-Reaktion, aber keine positive Reaktion auf Gallussäure mit Kaliumcyanid. Da beide Reaktionen, wie wir festgestellt haben, die gleiche Empfindlichkeit besitzen (0.01 mg Gallussäure in 1 ccm Lösung können gerade noch nachgewiesen werden), können wir mit Sicherheit sagen, daß die blaue Eisenchlorid-Reaktion der Spaltsäure dieser selbst zukommt und nicht etwa durch Spuren nicht abgetrennter Gallussäure hervorgerufen wird. Damit

²⁾ B. 51, 317 [1918].

³⁾ K. Freudenberg u. B. Fick, B. 53, 1728 (1920).

⁴⁾ K. Freudenberg, B. 52, 1238 [1919].

ist die vicinale Anordnung dreier aromatischer Oxygruppen in der Spaltsäure bewiesen. Dieser Befund stimmt gut überein mit der Beobachtung Freudenberg's⁵⁾, daß die Spaltsäure bei der trocknen Destillation eine kleine Menge Pyrogallol liefert. W. Richters Angabe⁶⁾ indessen, daß bei der Zinkstaub-Destillation der Chebulinsäure Diphenylmethan entstehe, können wir nicht bestätigen; auch ergeben unsere weiteren Befunde, daß im Molekül der Spaltsäure kein Raum für eine Diphenylmethan-Anordnung sein kann.

Während den früheren Autoren weder die Acetylierung, noch die Methylierung der Spaltsäure gelang, konnten wir ohne Schwierigkeiten mit Diazomethan ein zwar amorphes, aber definiertes Hexamethyl-Derivat $C_{20}H_{26}O_{11}$ darstellen. Diese Hexamethyl-Spaltsäure besitzt in Methanol die spez. Drehung $+47.3^\circ$, läßt sich in kleinen Mengen im Hochvakuum unzersetzt destillieren, nimmt bei der Behandlung mit Methyljodid und Silberoxyd kein weiteres Methoxyl mehr auf, enthält aber trotzdem noch 1 akt. Wasserstoff-Atom. Daß dieses H-Atom einer tertiären Oxygruppe angehört, ergab sich aus dem positiven Verlauf der Reaktion mit Brom und Schwefelkohlenstoff nach C. Hell und Fr. Urech⁶⁾. Mit Semicarbazid reagiert Hexamethyl-Spaltsäure nicht, mit Phenylhydrazin ohne deutbares Ergebnis. Alkalische Verseifung führt zu Trimethyl-Spaltsäure $C_{17}H_{20}O_{11}$, einem ebenfalls amorphen Stoff von der spez. Drehung $+38^\circ$ (in Wasser), die wie freie Spaltsäure bei der Titration 3 Äquiv. Lauge verbraucht. Von der Trimethyl-Spaltsäure haben wir zwar amorphe und hygrokopische, aber definierte Salze mit Barium und Calcium dargestellt, in welchen jeweils 3 Äquiv. Base gebunden sind. Trimethyl-Spaltsäure kann leicht mit Diazomethan in Hexamethyl-Spaltsäure zurückverwandelt werden.

Wenn die drei sauren Gruppen der Spaltsäure oder der Trimethyl-Spaltsäure Carboxylgruppen sind, so scheint eine davon nicht allen Reaktionen normaler Carboxylgruppen zugänglich. Der Umstand, daß die freie Spaltsäure gerade mit zwei Äquivalenten Thallium und Brucin Salze bildet, kann damit zusammenhängen, kann aber auch durch eine zufällige Schwerlöslichkeit dieser beiden Salze bedingt sein. Auffallend ist aber, daß Hexamethyl-Spaltsäure bei der Amidierung in absol. Äthanol nur zwei Estergruppen in Amidgruppen umtauscht. Wir hatten also die Frage zu prüfen, ob die dritte saure Gruppe nicht vielleicht in einer Enol-Gruppe besteht, die dann freilich einen ähnlich stark sauren Charakter haben müßte wie etwa Tetrosäure oder Benzotetronäure usw. Aber zwei Umstände gestatten es, das Vorliegen eines Enols auszuschließen: Die Tetrosäuren geben mit Eisenchlorid intensive Färbungen, Trimethyl-Spaltsäure (und Hexamethyl-Spaltsäure) hingegen nicht und weder die Spaltsäure noch eines ihrer Methylierungsprodukte lassen sich hydrieren. Wir können also auf Grund dieser Ergebnisse sagen, daß die Spaltsäure drei Carboxylgruppen enthält, von denen eine vielleicht tertiär gebunden oder sonst sterisch behindert ist. Es gelang übrigens nicht, eine oder mehrere Carboxylgruppen aus Trimethyl-Spaltsäure durch Erhitzen mit Natronkalk oder Kaliummethylat oder durch Erhitzen in Mannit abzuspalten. Es ist daher

⁵⁾ Dissertat. Erlangen 1911, S. 20.

⁶⁾ B. 15, 1249 [1882].

wenig wahrscheinlich, daß der aromatische Kern selbst eine Carboxylgruppe trägt.

Von den 11 Sauerstoffatomen der Spaltsäure können wir 6 in drei Carboxylgruppen, 3 als vicinale aromatische Oxygruppen und 1 als tertiäre Oxygruppe unterbringen. Für das 11. Sauerstoffatom ließ sich eine normale Carbonylfunktion ausschließen, da die Reaktionen mit Semicarbazid und Phenylhydrazin bei Hexamethyl-Spaltsäure versagten. Das 11. Sauerstoffatom muß also ätherartig, vielleicht in einem (teilweise hydrierten?) Furan- oder Pyran-Ring angenommen werden. Die Anwesenheit aber schon zweier Carboxylgruppen in einem Molekül C₁₄ verbietet die Annahme einer Diphenylmethan-Anordnung (C₁₃).

Auch von der Methylo-chebulinsäure aus können wir zu Tri- und Hexamethyl-Spaltsäure gelangen, wenn auch die so dargestellten Präparate bei sonst übereinstimmenden Daten etwas kleinere spez. Drehungen zeigen. Wir spalten zu diesem Zweck Methylo-chebulinsäure mit Barium- oder besser mit Kaliummethylat, wobei wir die Spaltstücke Glucose, Trimethyläther-gallussäure-methylester und Trimethyl-Spaltsäure in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten. Unsere Versuche, Chebulinsäure ähnlich wie Hamamel-tannin?) zu glykosidieren — vielleicht unter Verdrängung einer glykosidischen Bindung der Spaltsäure — verliefen ohne Ergebnis.

Beschreibung der Versuche.

I. Spaltsäure.

1.) Thalliumsalz: Bei der Reindarstellung des Thalliumsalzes der Spaltsäure haben wir den Zeit und Material raubenden Weg über das Brucin- und Bleisalz vermieden. In den meisten Fällen genügt Umkristallisieren nach der folgenden Vorschrift a; bei einigen Präparaten, bei denen sie nicht zum Ziele führte, war eine Vorreinigung nach b erforderlich.

a) 10 g rohes Thalliumsalz der Spaltsäure werden in 60 ccm siedendem Wasser gelöst. Während dem Abkühlen erscheint eine milchige Trübung, von der nach Zusatz einer Spatelspitze absolut. eisenfreier Tierkohle noch warm rasch abfiltrirt wird. Aus dem Filtrat kristallisiert das Salz innerhalb 10—20 Min. in Gestalt drusiger oder kugeliger Aggregate. Nach 5—6-maligem Wiederholen der Umkristallisation erhält man etwa 6 g Thalliumsalz in farblosen Prismen von 0.5—2 mm Länge.

b) Man löst 10 g rohes Thalliumsalz in 100—130 ccm heißem Wasser, fällt das Thallium durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die warme Lösung als Sulfid aus und filtriert. Das nahezu farblose Filtrat engt man i. Vak. zuni dünnen Sirup ein, den man dann in der Hitze mit $n/2$ Thallium-hydrogencarbonat bis pH 6 (Universalindicator Merck) umsetzt. Die so erhaltene Thalliumsalz-Lösung konzentriert man i. Vak. und überläßt sie der Krystallisation. Die weitere Reinigung erfolgt nach a. Das Thalliumsalz kristallisiert mit 2 Mol. Wasser.

0.1495, 0.04973 g Sbst. verloren in 6 Stdn. bei 100°/1 Torr über Diphiophorpentoxyd 0.0070, 0.00225 g an Gewicht.

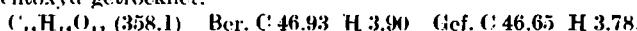


$$[\alpha]_D^{20}: +0.770 \times 5/1 \times 0.10840 = +35.5 \pm 1^\circ \text{ (wasserfreies Salz in Wasser)}^a).$$

2.) Freie Spaltsäure: 2 g Thalliumsalz werden in 16 ccm heißem Wasser gelöst und mit 4.9 ccm (ber. 5.0 ccm) n HCl versetzt. Das Thallium(I)-chlorid scheidet sich in gut filtrierbarer Form ab. Durch Zugabe von 30 ccm frisch dest. Aceton wird noch weiteres Thallium(I)-chlorid gefällt. Nach dem Filtrieren wird mit wenig Aceton nachgewa-

^{a)} O. Th. Schmidt, A. 476, 250 [1929]. ^{b)} K. Freudenberg, B. 52, 1238 [1919].

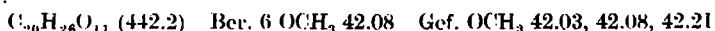
sehen und unbeschadet der nun entstandenen Trübung i. Vak. bei 45° trocken gedampft. Der erhaltene Sirup wird in 7 ccm wasserfreiem Aceton gelöst und die leicht trübe Lösung zur Abscheidung der letzten Reste von Thalliumsalzen mit 20 ccm reinem, trocknem Äther vermischt einige Tage im Eisschrank aufbewahrt. Die klare Lösung wird von der Abscheidung dekantiert und eingedampft. Durch wiederholtes Aufnehmen des Sirups in Wasser und Eindampfen i. Vak. werden die organischen Lösungsmittel völlig entfernt. Die freie Spaltsäure wird so als farbloser, durchsichtiger, spröder und sehr hygroskopischer Lack erhalten. Zur Analyse und Bestimmung der Drehung wurde bei 56°/0.2 Torr über Diphosphorpanoxyd getrocknet.



$$[\alpha]_D^{20}: + 0.55^{\circ} \times 5/1 \times 0.10735 = + 25.6 \pm 1.5^{\circ} \text{ (in Wasser).}$$

Spaltsäure gibt in Alkohol mit alkohol. Eisenchlorid-Lösung eine rein blaue Färbung; dagegen ergaben 60 mg Spaltsäure in 1 ccm Wasser mit 1 ccm 50-proz. Kaliumcyanid-Lösung keinerlei Rotfärbung. Das untersuchte Spaltsäure-Präparat enthielt keine freie Gallussäure; demnach kommt also die blaue Eisenchlorid-Reaktion der Spaltsäure selbst zu. Die Empfindlichkeiten der beiden Reaktionen auf Gallussäure sind von gleicher Größenordnung: 0.01 mg Gallussäure in 1 ccm Alkohol gibt mit 1 Tropfen 0.2-proz. alkohol. Eisenchlorid-Lösung noch eine schwache Blaufärbung, 0.001 mg Gallussäure nicht mehr; 0.01 mg Gallussäure in 1 ccm Wasser gibt mit 1 ccm 50-proz. Kaliumcyanid-Lösung noch eine blasse Rotfärbung, 0.005 mg geben keine Färbung mehr.

3.) Hexamethyl-Spaltsäure (aus freier Spaltsäure): Zu 1 g Spaltsäure in 20 ccm trockenem Methanol wird die aus 15.7 g Nitrosomethylharnstoff, 250 ccm Äther und 35 ccm 45-proz. währ. Kalilauge bereitete Diazomethan-Lösung überdestilliert. Durch Zugabe einiger Tropfen Wasser wird die Reaktion beschleunigt und so in einem einzigen Methylierungsgang innerhalb 2 Stdn. zu Ende geführt. Die noch gelbe Lösung wird eingedampft, der Sirup in Wasser aufgenommen und i. Vak. zur Trockne eingeengt. Die erhaltene glasige, spröde, leicht gelbliche Masse wird bei 78°/0.2 Torr über Diphosphorpanoxyd getrocknet.



Die Werte der spez. Drehung waren bei 3 verschiedenen Präparaten trotz der übereinstimmenden Methoxylwerte etwas verschieden:

$$[\alpha]_D^{20}: + 0.80^{\circ} \times 5/1 \times 0.08850 = + 45.2 \pm 1.5^{\circ} \text{ (in absol. Methanol)}$$

$$[\alpha]_D^{20}: + 0.87^{\circ} \times 5/1 \times 0.09195 = + 47.3 \pm 1.3^{\circ} \text{ (in absol. Methanol)}$$

$$[\alpha]_D^{20}: + 0.84^{\circ} \times 5/1 \times 0.08530 = + 49.2 \pm 1.8^{\circ} \text{ (in absol. Methanol).}$$

200 mg Hexamethyl-Spaltsäure (42.41 % OCH₃) wurden im Kniekölbchen im Hochvak. destilliert. Die gesamte Menge ging bei einer Badtemperatur von 215°/0.01 Torr über; im Ansatzrohr trat kein Trimethyläther-gallussäuremethylester auf, wie wir es mehrfach beobachtet haben, wenn wir die aus Methylo-chebulinsäure dargestellte Hexamethyl-Spaltsäure (vergl. unten bei II, 4) destillierten. Das Destillat war klar, glasig, spröde, ganz leicht grünlich und hygroskopisch.



Beim Versuch der Mikrohydrierung¹⁰⁾ von 8.481 mg Sbst. mit 15 mg Platinoxyd und 2 ccm Eisessig wurde in 2.5 Stdn. kein Wasserstoff aufgenommen, bemerkenswerterweise auch nicht zur Absättigung des von uns auf Grund der blauen Eisenchlorid-Reaktion angenommenen aromatischen Ringes.

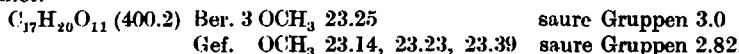
Bei der Makrohydrierung nahmen 0.442 g Sbst. in 50 ccm absol. Methanol in Ggw. von 0.4 g Platinoxyd in 24 Stdn. scheinbar (bei der langen Versuchsdauer sind Ungenauigkeiten wegen der Temperaturschwankungen nicht zu vermeiden) 4.1 ccm (ber. für 1 Doppelbindung 22.4 ccm) Wasserstoff auf. Doch verhielt sich das Präparat bei der anschließenden Verseifung ganz wie unbehandelte Hexamethyl-Spaltsäure; es verbrauchte genau 3 Äquiv. Natronlauge und das Verseifungsprodukt (Trimethyl-Spaltsäure) enthielt 23.37 (ber. 23.25) % Methoxyl.

¹⁰⁾ O. Th. Schmidt, W. Mayer u. A. Distelmaier, A. 555, 40 [1943].

¹⁰⁾ C. Weygand u. A. Werner, Journ. prakt. Chemie [2] 149, 330 [1937].

Zur Weitermethylierung wurden 0.666 g Hexamethyl-Spaltsäure mit 10 ccm Methyljodid und 5 g Silberoxyd 5 Stdn. unter Rückflußkühlung erwärmt. Die nach der Aufarbeitung zurückgewonnene Substanz enthielt nur 39.31% Methoxyl und wurde durch Nachmethylierung mit Diazomethan in Hexamethyl-Spaltsäure (gef. OCH_3 41.97, ber. 42.08) zurückverwandelt.

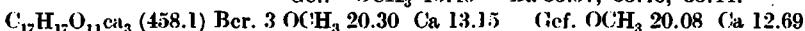
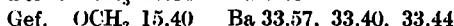
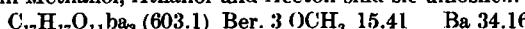
4.) Trimethyl-Spaltsäure (aus freier Spaltsäure): 1 g Hexamethyl-Spaltsäure ($[\alpha]_D^{20} + 47.3^\circ$) wurde in 10 ccm Methanol gelöst und mit 10 ccm 2 n NaOH versetzt. Nach 2 Tagen Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde die Lösung noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, sodann das Methanol i. Vak. abdestilliert. Darauf wurde die mit 15 ccm 2 n H_2SO_4 angesäuerte Lösung im Apparat orschöpfend ausgeäthert. Der äther. Extrakt wurde eingedampft, der erhaltene Sirup in Wasser aufgenommen, eine etwaige Trübung mit Tiere Kohle entfernt und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Die Trimethyl-Spaltsäure wird so als blasige, fast farblose, pulverisierbare und sehr hygrokopische Masse gewonnen. Zur Analyse wurde 3 Stdn. bei 56° und 5 Torr über Diphosphorpanoxyd getrocknet.



$$[\alpha]_D^{20}: + 0.72^\circ \times 5/1 \times 0.0944 = + 38.1 \pm 1.7^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Die Trimethyl-Spaltsäure gibt keine Färbung mit Eisenchlorid und reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

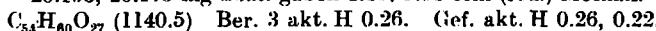
Zur Darstellung des Barium- und Calciumsalzes wurden je 200 mg Säure in 5 ccm Wasser mit einem geringen Überschuß der (gefällten) Metallcarbonate 3 Stdn. unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Dann wurde filtriert und noch warm mit reinem Alkohol gefällt. Zur Reinigung wurde noch 1—2 mal umgefällt. Die Salze sind rein weiß, amorph, stark hygrokopisch (jedoch ohne zu zerfließen) und leicht löslich in Wasser; in Methanol, Äthanol und Aceton sind sie unlöslich.



II. Chebulinsäure.

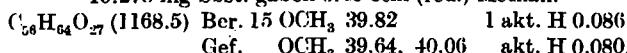
1.) Permethylo-chebulinsäure: Die verwandete Methylo-chebulinsäure war aus Chebulinsäure mit Diazomethan¹¹⁾ dargestellt, enthielt 13 Methoxygruppen (ber. OCH_3 35.35, gef. 35.06%) und zeigte die spez. Drehung $+ 57.3^\circ$ (Aceton, $c = 1.6$), die im Verlauf von 90 Stdn. auf $+ 34.3^\circ$ absank. Methylo-chebulinsäure enthält 3 akt. H-Atome.

20.193, 20.175 mg Sbst. gaben 1.15, 1.01 ccm (red.) Methan.



Zur Weitermethylierung wurden 4.9 g Methylo-chebulinsäure in 22 ccm Methyljodid gelöst und mit 7.5 g Silberoxyd 5.5 Stdn. unter Rückflußkühlung erwärmt. Vom Silberschlamm wurde abfiltriert und dieser im Soxhlet-Apparat mit Aceton extrahiert. Das Filtrat und der Extrakt wurden eingedampft, die vereinigten Rückstände in wenig Aceton gelöst und in Petroläther eingegossen. Die entstandene Fällung wurde nach Abgießen der Lösungsmittel mit frischem Petroläther verrieben, bis sie filtrierbar wurde, dann abgesaugt und die getrocknete Substanz in kochendes Wasser eingetragen. Der schwammartig aufgeblähte Stoff erstarrte beim Erkalten, wurde isoliert, getrocknet und ein zweites Mal ebenso mit Methyljodid und Silberoxyd behandelt; Aush. 3.9 g. Permethylo-chebulinsäure enthält 15 Methoxygruppen und 1 akt. Wasserstoff-Atom.

19.278 mg Sbst. gaben 0.40 ccm (red.) Methan.



2.) Spaltungsversuche an Methylo-chebulinsäure: a) Mit verd. Schwefelsäure: Die bei der Hydrolyse der freien Chebulinsäure durch Kochen mit der 40-fachen

¹¹⁾ E. Fischer u. M. Bergmann, B. 51, 314 [1918].

Menge Wasser¹²⁾) auftretenden Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen wurden im Ionometer durch ständliche Entnahmen von Proben der Hydrolysenflüssigkeit gemessen. Vom Anfangswert p_H 3.25 stieg die Acidität, um nach 18 Stdn. mit p_H 2.36 ihr Maximum zu erreichen; nach insgesamt 24 Stdn. wurde p_H 2.74 gemessen.

Da Methylo-chebulinsäure auch in kochendem Wasser viel zu wenig löslich ist, wurde ein Gemisch von *n*-Propanol und 0.01 *n* H_2SO_4 1 : 1 verwendet, dessen p_H -Wert zu 2.36 bestimmt worden war. 10 g Methylo-chebulinsäure wurden mit 400 ccm dieses Gemisches 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach weiteren 24 Stdn. Stehenlassen bei gewöhnl. Temperatur waren 2.1 g eines weißen, amorphen Stoffs ausgefallen, der 34.96% OCH_3 (ber. für das Ausgangsmaterial 35.35%) enthielt und $[\alpha]_D^{20}$: $+0.63^\circ \times 10/1 \times 0.1508 = +42^\circ$ zeigte. Aus dem Filtrat wurden nach Beseitigung der Schwefelsäure und nach Eindampfen i. Vak. 6.5 g ebenfalls weiße und amorphe Substanz vom Methoxylwert 35.26 und der Drehung $+25.3^\circ$ isoliert. Es war also keine Spaltung eingetreten.

b) Mit methanolischem Ammoniak: Diese Spaltung verlief für unsere Zwecke insofern ungünstig, als zwar ein Teil der zu erwartenden Gallussäure als Trimethyläther-gallussäure-methylester (Schmp. 80°) und Trimethyläther-gallussäure-amid (Schmp. 176°), aber sonst keine Spaltstücke, insbesondere kein Abkömmling der Spaltsäure, gefaßt wurden.

c) Mit Bariummethyletat: 2 g Methylo-chebulinsäure wurden in 15 ccm Chloroform gelöst und bei -15° mit 5 ccm 2.15 *n* Bariummethyletat-Lösung versetzt. Nach 24 stdg. Stehenlassen bei 0° wurde das Spaltgut auf 7 ccm 2 *n* Essigsäure und Eisstückchen gegossen und 3 mal ausgeäthert. Der äther. Extrakt lieferte nach dem Verjagen des Lösungsmittels, Aufnehmen in Methanol und Fällen mit Wasser 1.15 g (ber. für 3 Gallussäuren 1.19 g) reinen Trimethyläther-gallussäure-methylester vom Schmp. 83° (ber. OCH_3 54.86, gef. 55.09). Die währ. Lösung wurde i. Vak. eingekocht und mit 1.57 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, vom Bariumsulfat abfiltriert und mit Wasser auf 25 ccm gebracht. Diese Lösung ist dann *n* schwefelsauer. Die absolut. Drehung im 1-dm-Rohr betrug $+1.93^\circ$ und sank durch 8 stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad auf $+1.24^\circ$, um sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr zu ändern. Die Lösung wurde dann im Extraktionsapparat erschöpfend (16 Stdn.) ausgeäthert. Die Zuckerbestimmung in der währ. Lösung ergab nach Willstätter und Schudel 317 mg und gravimetrisch nach Entfernen der Schwefelsäure mit Bleiacetat und des Bleis mit Schwefelwasserstoff 314.7 mg (ber. 316 mg) Glucose. Die Spaltsäure wurde aus dem äther. Extrakt in Wasser übergeführt und mit einem Überschuß von 0.1 *n* NaOH 2 Tage aufbewahrt. Dann wurde die Lösung schwach mineralsauer gemacht und wiederum erschöpfend ausgeäthert. Aus der äther. Lösung wurden durch Eindampfen i. Vak. (zuletzt unter Zusatz von Wasser) 610 mg Trimethyl-Spaltsäure (ber. 702 mg, also 87% d. Th.) gewonnen.

d) Mit Kaliummethyletat: 2 g Methylo-chebulinsäure wurden unter schwachem Erwärmen in 4 ccm Chloroform gelöst und bei -15° mit 3.4 ccm 3.3 *n* Kaliummethyletat versetzt. Nach 6 stdg. Stehenlassen in einer Kältemischung wurde die braunrote Lösung mit 7 ccm 2 *n* Essigsäure und Eisstückchen zersetzt und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Äther und Chloroform wurden abdestilliert und durch Lösen des Rückstandes in Methanol und Fällen mit Wasser 1.155 g reiner Trimethyläther-gallussäure-methylester vom Schmp. 82° gewonnen; beim Einengen der Mutterlauge fiel meist eine kleine Menge öliger, nicht krystallisierender Substanz aus, die beim Erwärmen mit Natronlauge Trimethyl-gallussäure lieferte. Wenn die Mutterlauge des Trimethyläther-gallussäure-methylesters optisch aktiv war, wurde sie mit der währ.-essigsauren Lösung des Zuckers und der Spaltsäure vereinigt. Im übrigen erwies sich hier — im Gegensatz zur Bariummethyletat-Spaltsäure — eine saure Nachhydrolyse als nicht erforderlich, d.h. die Lösungen änderten beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure ihre Drehung nicht. Die weitere Aufarbeitung und die Ergebnisse entsprechen den bei der Bariummethyletat-Spaltsäure angegebenen.

3.) Trimethyl-Spaltsäure aus Methylo-chebulinsäure: Die durch Spaltung von Methylo-chebulinsäure gewonnene Trimethyl-Spaltsäure gleicht in allen Stücken der

¹²⁾ K. Freudenberg u. B. Fick, B. 53, 1728 [1920].

aus dem Thalliumsalz dargestellten Verbindung (vergl. I, 4); lediglich die optische Drehung weist kleinere Werte auf.

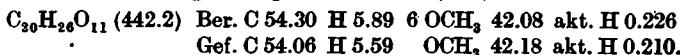


$$[\alpha]_D^{20}: +0.60^\circ \times 5/1 \times 0.0913 = +33 \pm 1^\circ \text{ (Wasser) (1. Präp.)}$$

$$[\alpha]_D^{20}: +1.22^\circ \times 10/1 \times 0.4250 = +28.7^\circ \text{ (Wasser) (2. Präp.)}$$

4.) Hexamethyl-Spaltsäure aus Methylo-chebulinsäure: Durch Behandeln der Trimethyl-Verbindung mit Diazomethan wurde eine Hexamethyl-Spaltsäure erhalten, die sich ebenfalls durch ihre geringere Drehung von der über das Thalliumsalz dargestellten Hexamethyl-Verbindung unterscheidet. Wenn die Hexamethyl-Spaltsäure (aus Methylo-chebulinsäure) im Hochvak. destilliert wird, so beobachtet man meist bei 130° Badtemperatur und 0.01 Torr im Ansatzrohr des Kniekölbcchens einen Anflug von langen Nadeln, die wir als Trimethyläther-gallussäure-methylester identifizierten. Da bei der Spaltung der Methylo-chebulinsäure mit Kalium- oder Bariummethyllat die Trennung zwischen Trimethyläther-gallussäure-methylester und der methylierten Spaltsäure lediglich auf der größeren Löslichkeit der ersten in Äther beruht, müssen wir damit rechnen, daß die auf diesem Wege gewonnenen Spaltsäure-Präparate noch ein wenig methylierte Gallussäure enthalten, die auch durch Wasserdampfdestillation nicht vollständig zu entfernen ist.

16.395 mg Sbst. gaben 0.77 ccm (red.) Methan.



$$[\alpha]_D^{20}: +0.66^\circ \times 50/1 \times 0.8024 = +41.2^\circ \text{ (in Methanol).}$$

Diamid aus Hexamethyl-Spaltsäure: Die Lösung von 250 mg Hexamethyl-Spaltsäure in 20 ccm absol. Äthanol wurde bei 0° mit Ammoniak gesättigt. Nach 24 Stdn. wurde die hellgelbe Lösung auf dem Wasserbad eingeengt, dann im Vak.-Exsiccator eingetrocknet. Die zerreibbare Masse erwies sich als löslich in Äthanol, schwer löslich dagegen in Wasser, Äther, Aceton, Essigester und Petroläther. Zur Reinigung wurde sie aus Äthanol mit Petroläther umgefällt. Mit Neßlers Reagens trat erst beim Erwärmen langsam Reaktion ein.



Die Hexamethyl-Spaltsäure reagiert mit Semicarbazid bei 10-stdg. Kochen in methanol. Lösung nicht. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Hexamethyl-Spaltsäure verlief ohne greifbares Ergebnis; es konnte auch kein Phenylhydrazid gefaßt werden. Der Nachweis einer tertiären Oxygruppe der Hexamethyl-Spaltsäure nach der Methode von Hell und Urech⁶⁾ fiel positiv aus.

80. Paul Baumgarten † und Werner Bruns: Über das Verhalten von Borfluorid gegenüber einigen anorganischen Substanzen und sein Anlagerungsprodukt an Phosphortrichlorid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Mai 1947.)

Während Borfluorid sich an Diphosphorpentooxyd, Jodpentooxyd und Jod nicht anlagert, bildet es mit Phosphortrichlorid eine bis -6° beständige Verbindung der Zusammensetzung $\text{BF}_3 \cdot \text{PCl}_5$.

Borfluorid reagiert auf Grund des gleichen Baus und der gleichen Elektronenkonfiguration der Moleküle ähnlich wie Schwefeltrioxyd. Ähnlich diesem lagert es sich an Wasser und Fluorwasserstoff und, wie vor einiger Zeit gefun-