

Was den Einfluss von Ringgliedern und Substituenten betrifft, so sind die Dreiringe mit Heteroatomen unbeständiger als die Trimethylen-derivate¹⁾; der Einfluss von Substituenten ist auch hier sehr stark, und durch weitere Bearbeitung dieses Gebietes noch zu untersuchen²⁾.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Krystallisierte synthetische Gerbstoffe I

von

P. Karrer und Harry R. Salomon.

(28. XII. 21.)

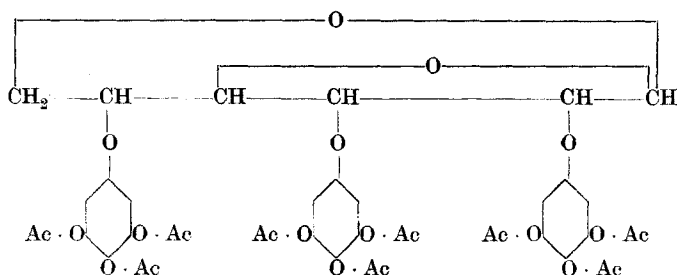
In der vorliegenden Mitteilung, welche über den Anfang einer grösseren Versuchsreihe berichtet, beschreiben wir Galloylderivate des Lävoglucosans. Es waren zwei Gründe, welche uns die Synthese von Galloylderivaten der Anhydrozucker wünschenswert erscheinen liessen; einmal die Überlegung, dass bei der weiten Verbreitung der polymeren Anhydrozucker in der Natur auch das natürliche Auftreten der galloylierten Anhydrozucker nicht ganz ausgeschlossen erscheint, und dann die Hoffnung, in solchen Verbindungen Stoffe anzutreffen, die ein besseres Krystallisationsvermögen besitzen, als die Galloylderivate des Traubenzuckers oder der Fructose.

In diesem letzteren Punkt haben wir uns nicht getäuscht. Wir haben aber auch bei der Synthese der Galloylderivate des Lävoglucosans Erfahrungen sammeln können, die — wie uns scheint — für die Beurteilung der von *E. Fischer* und seiner Schule synthetisierten sogenannten künstlichen Gerbstoffe, nicht ohne Wert sind.

¹⁾ Auch Trimethylen-derivate scheinen sich bei höherem Erhitzen zu spalten oder umzulagern; vergl. den Übergang vom Trimethylen zu Propylen und Äthylen, B. **29**, 1297 (1896); B. **32**, 1965 (1899); ferner über die Umlagerung des Phenylcyclopropanes, B. **36**, 3785 (1903).

²⁾ Es sollte sich so der Einfluss der Substituenten auf die Spannung im Ring ermitteln lassen.

Das Lävoglucosan wurde in Chloroformlösung mit Triacetyl-gallussäurechlorid und Chinolin zum Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosan I umgesetzt.



Wir haben dieses Produkt zwar leicht analysenrein, aber bisher nicht sicher krystallin erhalten, trotzdem es sich aus einzelnen Lösungsmitteln in recht regelmässigen Formen abschied.

Die Verseifung haben wir in sehr ähnlicher Weise ausgeführt, wie sie *Fischer* und *Bergmann* z. B. bei der Penta-(pentacetyl-p-digalloyl)- β -glucose beschreiben¹⁾: der Acetylkörper wurde in Aceton gelöst und unter Einleiten von Wasserstoff bei 0° Natronlauge zugesetzt. Von dieser nahmen wir zuerst 25 Mol. NaOH auf 1 Mol. Acetylkörper; der Effekt war der, dass dabei der grösste Teil der Gallussäure aus dem Lävoglucosan abgespalten wurde. Wir gingen hierauf mit der Natronlauge menge wesentlich zurück und wandten statt der theoretisch notwendigen 9 Molekel 15 Molekel NaOH, d. i. das 1,66-fache der Theorie auf 1 Mol. Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosan an; *Fischer* und *Bergmann* hatten in dem oben zitierten Beispiel auf 1 Mol. Penta-(pentacetyl-p-digalloyl)- β -glucose 40 Mol. NaOH, somit ebenfalls das 1,6-fache der theoretisch notwendigen Menge benutzt; die Verseifungsbedingungen sind für beide Fälle somit die nämlichen.

Nachdem die alkalische Lösung drei Stunden gestanden hatte, wurde sie mit der berechneten Menge Salzsäure neutralisiert. Nach dem Vertreiben des Acetons im Vakuum fiel ein gallertartiger Niederschlag aus, der abgenutscht wurde. Wir nennen ihn Niederschlag I. Aus der Lösung fiel beim Stehen in einer offenen Krystallisierschale über Nacht ein zweiter amorpher, flockiger Niederschlag II aus; auch dieser — er ist der Menge nach sehr gering — wurde jetzt abgenutscht.

Die beiden Niederschläge I und II waren nach dem Trocknen schwer löslich in Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton. Sie

¹⁾ B. 51, 1769 (1918).

wollten bei unseren ersten Versuchen wochenlang auf keine Weise krystallisieren. Schliesslich lösten wir jeden Niederschlag gesondert in einigen cm^3 Alkohol auf und liessen diese Lösungen in Erlenmeyerkölbchen offen stehen; das Lösungsmittel verdunstete im Laufe mehrerer Tage langsam; nach und nach schieden sich weisse, sehr fein pulverige Niederschläge ab, die aber zunächst unter dem Mikroskop keinen krystallinen Habitus erkennen liessen. Sie wurden wieder in wenig neuem Alkohol gelöst, die Lösungen wieder zum langsamen Verdunsten hingestellt. Nach zwei- bis dreimaligem Umlösen aus Alkohol in der beschriebenen Art traten nun plötzlich in beiden Lösungen Krystalle — feine Nadeln — auf¹⁾. Diese wurden abgenutscht, mit wenig Alkohol ausgewaschen und hierauf noch zwei bis dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. In dem Masse, wie die Substanzen reiner werden, nimmt die Schwerlöslichkeit in Alkohol zu, und schliesslich hat man zwei Präparate von folgenden Eigenschaften:

a) Präparat aus Niederschlag I. Es ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aceton, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol. Aus der heissen alkoholischen Lösung kommt es beim Erkalten, falls es rein ist, sehr schnell wieder heraus. Während nicht ganz reine Präparate in mikroskopischen Nadelchen krystallisieren, zeigt das reine Produkt langgestreckte, sechseckige Krystalle $[\alpha]_D = -18,0^\circ$; Zersetzung zwischen $250-320^\circ$. Die alkoholische Lösung erstarrt bei Zusatz einer alkoholischen Arsensäurelösung und gibt mit etwas Ferrichlorid versetzt eine schwarzblaue, amorphe Fällung. Die Analyse stimmt genau auf ein Trigalloyl-lävoglucosan. Wir nennen die Verbindung α -Trigalloyl-lävoglucosan.

b) Präparat aus Niederschlag II. Dieses tritt jedesmal nur in sehr kleiner Menge auf. Es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Aceton, sehr schwer löslich in heissem Alkohol, kommt aber, einmal gelöst, aus diesem beim Erkalten nur sehr langsam — meist erst nach Tagen — wieder heraus. Die Verbindung krystallisiert in breiten Nadeln und in schmalen rechtwinklig umgrenzten Tafeln. $[\alpha]_D = -21,0^\circ$; Zersetzung zwischen $270-320^\circ$. Die Analysen stimmen ebenfalls sehr gut auf ein Trigalloyl-lävoglucosan. Bei der grossen Ähnlichkeit, welche der Körper in fast allen Eigenschaften mit dem aus Niederschlag I gewonnenen α -Trigalloyl-lävoglucosan aufweist, könnte der Verdacht aufsteigen, dass die zwischen beiden Pro-

¹⁾ Bei späteren Darstellungen, als wir die optimalen Verseifungsbedingungen noch besser kannten und Impfkryrstalle besaßen, erfolgte die Krystallisation aus Alkohol bedeutend rascher und leichter.

dukten bestehenden kleineren Unterschiede auf minimale Verunreinigung der einen oder anderen Verbindung zurückgehen, wenn die beiden Substanzen nicht durch eine sehr charakteristische Reaktion unterschieden wären: Die alkoholische Lösung des α -Trigalloyl-lävoglucosans gibt mit Ferrichlorid einen schwarzblauen, gallertigen Niederschlag, die alkoholische Lösung des zweiten Trigalloyl-lävoglucosans — wir nennen es β -Trigalloyl-lävoglucosan — unter denselben Bedingungen nur eine blauviolette Lösung, ohne Fällung. Diese Reaktion ist sehr charakteristisch; sie beweist auf jeden Fall das Vorliegen zweier verschiedener Gerbstoffe. Da beide nach den Analysenresultaten nur Trigalloyl-lävoglucosane sein können, so entsteht die Frage, wie ihr gemeinsames Auftreten und ihre Konstitution erklärt werden können. Es bleibt wohl kaum eine andere Deutung übrig, als die, dass das eine Isomere das normale Galloylierungsprodukt des Lävoglucosans darstellt, das andere Isomere durch eine Verlagerung einer der beiden Sauerstoffbrücken des Lävoglucosans zustande gekommen ist. Solche Verlagerungen von Sauerstoffbrücken wurden in der Kohlenhydratchemie bekanntlich verschiedentlich angenommen; erinnert sei an das γ -Methylglucosid oder an die verschiedenen Methylrhamnose¹⁾ und deren Acetylverbindungen.

Das α -Trigalloyl-lävoglucosan entsteht immer (wir haben die Verseifung des Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosans in drei Versuchsreihen ausgeführt und immer dieselben Resultate erhalten) in etwa 4—5-fach grösserer Menge als das β -Trigalloyl-lävoglucosan. Ob dieser Umstand für die α -Form die normale Konstitution I (s. o.), für die β -Form die isomere Formel wahrscheinlich machen kann, lässt sich natürlich nicht entscheiden.

Die beiden Trigalloyl-lävoglucosane sind nicht die einzigen Verseifungsprodukte des Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosans. Die von den Niederschlägen I und II abfiltrierte wässrig-acetonische Lösung haben wir mit Essigester ausgeschüttelt und die Essigesterauszüge zur Trockene gebracht. Es blieb ein bräunlicher amorpher Rückstand, der in Wasser spielend löslich war; auch in Aceton und Alkohol löste er sich leicht. Er wurde in nicht zuviel Wasser aufgenommen und diese wässrige Lösung in offener Krystallisierschale hingestellt; nach ein bis zwei Tagen hatte sich dann aus der Lösung ein auch unter dem Mikroskop amorph aussehender Niederschlag ausgeschieden; er wurde abgenutscht, und schliesslich aus verdünntem Aceton in schönen, schneeweissen

¹⁾ B. 53, 2362 (1920).

Nadeln erhalten. Jetzt, d. h. nachdem die Verbindung krystallisiert vorlag, war sie in kaltem Wasser sehr schwer und auch in heissem nur mässig löslich. Von Alkohol und Aceton wird sie leicht aufgenommen.

Nach der Analyse liegt ein Digalloyl-lävoglucosan vor. Somit sind bei der Verseifung des Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosans Gallussäurereste teilweise abgespalten worden; die abgespaltene Gallussäure fanden wir auch tatsächlich in der wässerigen Mutterlange, aus welcher das Digalloyl-lävoglucosan sich zuerst abgesetzt hatte; wir identifizierten sie durch den Schmelzpunkt und die Krystallform.

Und schliesslich schied sich aus der wässerigen Lösung, aus der das Digalloyl-lävoglucosan auskrystallisiert war, und der man die Gallussäure mit Äther entzogen hatte, ein fünftes krystallisiertes Produkt aus, das nach Analyse und Reaktionen ein Monogalloyl-lävoglucosan ist. Es ist in warmem Wasser leicht, in kaltem viel schwerer löslich, wird leicht von Alkohol, aber nicht von Äther aufgenommen. Die typischen Gerbstoffreaktionen, z. B. die Gelatinisierung einer alkoholischen Arsen-säurelösung, fehlen; in dieser Hinsicht gleicht das Monogalloyl-lävoglucosan somit der Monogalloyl-glucose von *E. Fischer*¹⁾. Es scheint somit im allgemeinen notwendig zu sein, dass mindestens zwei Galloylreste in die Zuckermolekel eintreten, damit Gerbstoffeigenschaften hervorgerufen werden, **eine** Gallussäuregruppe genügt nicht.

Theoretisch wären ausser den gefundenen Verseifungsprodukten natürlich noch eine ganze Anzahl weiterer Digalloyl- und Monogalloyl-lävoglucosane konstruierbar.

Aus den mitgeteilten Resultaten geht also folgendes hervor:

Bei der Verseifung des Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosans mit Natronlauge unter Bedingungen, wie sie *E. Fischer* mit seinen Mitarbeitern bei der Synthese der künstlichen Gerbstoffe benutzte, entstehen drei krystallisierte neue Gerbstoffe: zwei Trigalloyl-lävoglucosane und ein Digalloyl-lävoglucosan. Es sind dies die ersten krystallisierten, synthetisch gewonnenen Gerbstoffe, denn die 1-Galloyl-glucose²⁾ und die Glucosido-gallussäure³⁾ sind weder ihren Eigenschaften, noch ihrer Konstitution nach Gerbstoffe (sie fallen auch Leim- und alkoholische Arsensäurelösung nicht). Ausserdem bildet sich mindestens ein Monogalloyl-lävoglucosan und Gallussäure.

¹⁾ *E. Fischer* und *M. Bergmann*, B. **51**, 299 (1918).

²⁾ *E. Fischer* und *M. Bergmann*, B. **51**, 1791 (1918).

³⁾ B. **45**, 3773 (1912); **51**, 1804 (1918).

Bemerkenswert ist der Umstand, dass die beiden Trigalloyl-lävoglucosane, solange sie unrein vorliegen, in Alkohol und Aceton sehr leicht löslich sind, in reinem Zustand dagegen eine geringe Löslichkeit besitzen; das Digalloyl-lävoglucosan geht in unreinem Zustand in Wasser spielend in Lösung, ist aber nach der Krystallisation darin sehr schwer löslich. Die leicht in Wasser und in Alkohol löslichen natürlichen und synthetischen Gerbstoffe sind daher zweifellos alles Mischungen; würden sie in reine Verbindungen aufgelöst werden können, so würden diese sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnen. Dieselbe Auffassung vertreten *Paternò* und *Salimei*¹⁾, und *K. Freudenberg*²⁾. Die spez. Drehungen der unreinen Präparate (Niederschläge I und II usw.) waren sehr ähnlich und wurden erst nach der Isolierung der reinen Substanzen verschieden.

Da wir hier an einem bestimmten Beispiel nachweisen konnten, dass bei der schwach alkalischen Verseifung eines Acetylalloyl-zuckers eine ganze Reihe verschiedener Verseifungsprodukte sich bildet, so ist es wahrscheinlich, dass auch die von *E. Fischer* auf gleiche Weise erhaltenen amorphen, künstlichen Gerbstoffe, die wegen ihrer amorphen Beschaffenheit nicht gereinigt werden konnten, richtige Gemenge darstellen. *E. Fischer* selbst hat seine synthetisierten Produkte nicht für ganz einheitlich gehalten; wenn er aber in seinem zusammenfassenden Vortrag über Gerbstoffe³⁾ bemerkt, „die Einheitlichkeit sei insofern nicht vorhanden, als sie meistens Gemische von Stereoisomeren sind“ — so ist jetzt zu sagen, dass die Inhomogenität möglicherweise eine sehr viel grössere ist, indem Strukturisomere und verschieden weit galloylierte Produkte in ihnen enthalten sein können. Dasselbe trifft wohl auch für zahlreiche natürliche Gerbstoffe vom Tannincharakter zu.

In den wichtigsten Eigenschaften sind unsere drei neuen krystallisierten Gerbstoffe, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, einander recht ähnlich, trotz ihrer so verschiedenen Natur.

Würden sie mit anderen Stoffen verunreinigt vorliegen, so würden sich ihre geringen Eigenschaftsunterschiede ohne Zweifel noch weiter verwischen. Wenn man daher zwischen dem natürlichen Tannin und der Penta-(m-digalloyl)- β -glucose, jenem Produkt, das dem Tannin am nächsten stehen soll, in einzelnen Lösungsmitteln Unterschiede von 30 bis 50° in der spezifischen Drehung findet, wenn das eine Präparat

¹⁾ Koll. Zeitschr. **13**, 81 (1913).

²⁾ „Collegium“, **1921**, No. 616, S. 353.

³⁾ B. **52**, 828 (1919).

<i>α-Trigalloyl-lävoglucosan</i>	<i>β-Trigalloyl-lävoglucosan</i>	<i>Digalloyl-lävoglucosan</i>
$[\alpha]_D^{18} = - 18,0^{\circ}$ Zersetzung 250—320° Gerbstoffreaktionen soweit prüfbar positiv In kaltem H ₂ O fast unlöslich in heissem wenig löslich In heissem Alkohol mässig, in kaltem sehr wenig löslich In Aceton ziemlich schwer löslich Die alkoholische Lösung gibt mit FeCl ₃ blau- schwarze amorphe Fällung	$[\alpha]_D^{18} = - 21,0^{\circ}$ Zersetzung 270—320° Gerbstoffreaktionen soweit prüfbar positiv In kaltem H ₂ O fast unlöslich in heissem wenig löslich In heissem Alkohol wenig, in kaltem fast nicht löslich In Aceton nur in der Hitze reichlich löslich Die alkoholische Lösung gibt mit FeCl ₃ blau- violette Lösung	$[\alpha]_D^{18} = - 27,93^{\circ}$ Zersetzung 220—270° Gerbstoffreaktionen soweit prüfbar positiv In kaltem H ₂ O sehr schwer löslich, in heissem gut löslich In kaltem Alkohol löslich in heissem leicht In Aceton leicht löslich Die alkoholische Lösung gibt mit FeCl ₃ blau- schwarze Fällung

in Wasser leicht, das andere viel schwerer löslich ist, so sind das Differenzen, die weit über die hinausgehen, welche man an den kristallisierten Di- und Trigalloyl-lävoglucosanen beobachten kann und die erneut die Frage aufwerfen, ob Natur-tannin und Kunst-tannin so nahe miteinander verwandt sind, wie man dies seit einigen Jahren glaubte annehmen zu dürfen.

Unsere Versuche scheinen uns ein Fingerzeig dafür zu sein, wie vorsichtig man in der Gerbstoffchemie bei der Beurteilung amorpher Stoffe sein muss, und wie deren Eigenschaften sich bei einer Reinigung von Grund auf verändern können.

Experimenteller Teil.

Kondensation von Lävoglucosan mit Triacetyl-galloylchlorid.

Die Kondensation wurde nach der von *E. Fischer* für die Darstellung der verschiedenen Galloyl-glucosen ausgearbeiteten Methode ausgeführt¹⁾. Wie von *Fischer* hervorgehoben, hängt eine gute Ausbeute in erster Linie davon ab, dass sämtliche Materialien absolut trocken sind.

¹⁾ *E. Fischer* und *M. Bergmann*, B. 51, 1760 (1918); *E. Fischer* und *M. Bergmann*, B. 51, 298 (1918).

Das Triacetyl-galloylchlorid wurde nach der von *E. Fischer* beschriebenen Methode bereitet¹⁾.

10 gr Lävoglucosan (im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet);

82 gr Triacetyl-galloylchlorid (4½ Mol.);

42 gr Chinolin, über Baryumoxyd frisch destilliert (5½ Mol.);

150 gr Chloroform, über etwas Phosphorpentoxyd destilliert, wurden in einer gut verschlossenen, starkwandigen Flasche zusammengegeben und gut durchgeschüttelt. Das Triacetyl-galloylchlorid geht sofort in Lösung und das Lävoglucosan löst sich langsam auf. Die Lösung ist schwach gelb gefärbt; wenn alle Materialien ganz trocken waren, tritt erst beim Schütteln mässige Erwärmung ein. Das Reaktionsgemisch bleibt 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wird nur ab und zu gut durchgeschüttelt. Es bildet dann eine vollkommen klare, hellgelbe Lösung. Diese wird in einem Scheidetrichter zuerst zweimal mit sehr verdünnter Schwefelsäure und dann noch dreimal mit Wasser gut durchgeschüttelt. Dann wird der grösste Teil des Chloroforms im Vakuum verdunstet und die zäh-flüssige gelbe Masse in dünnem Strahl in einen Liter Alkohol einfliessen gelassen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als gelblichweisse, leicht zerreibliche Masse ab, darüber eine beträchtliche Menge schon fast weissen Pulvers. Der Alkohol wird abgegossen, und das Rohprodukt abgenutscht, gut mit kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet. Um es ganz rein zu erhalten, muss es aus siedendem absolutem Alkohol umgelöst werden. Es ist darin, besonders sobald es rein ist, selbst beim Kochen äusserst schwer löslich; zum Umlösen von ca. 50 gr sind mehrere Liter Alkohol nötig. Beim langsamen Abkühlen der Alkohollösung scheidet sich das Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosan zuerst als schwach gelbliches, schnell erstarrendes Öl aus, beim weiteren Abkühlen in Eis-Kochsalzmischung fällt der Rest als rein weisses Pulver aus. Schütteln und schnelles Abkühlen verhindern wenigstens zum Teil die ölige Abscheidung. Für die Weiterverarbeitung ist es aber nicht nötig, das rohe Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosan vollkommen aus Alkohol umzulösen. Es genügt zweimaliges Auskochen der Masse mit je 300 cm³ Alkohol. Der ungelöste Rückstand ist dann eine hellgelbe Masse, frei von Triacetyl-gallussäure und ihrem Anhydrid und der Schmelzpunkt des Präparates ungefähr derselbe wie bei der umgelösten Substanz.

¹⁾ *E. Fischer* und *M. Bergmann*, *W. Lipschitz*, B. 51, 45 (1918).

In kaltem Alkohol, Äther, Lignoïn fast unlöslich. Tetrachlor-
kohlenstoff und Benzol lösen Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosan ein
wenig in der Kälte. Beim Erhitzen schmilzt und löst es sich langsam,
fällt aber beim Erkalten wieder ölig aus. Leicht löslich in Aceton,
Chloroform und Essigester, wird aus der Chloroformlösung mit Lignoïn
ölig gefällt. Leicht löslich in Eisessig, fällt daraus durch Wasserzusatz
in Flocken aus. Es schmilzt nicht scharf, fängt bei 126° an zu sintern
und ist bei 137° geschmolzen.

0,010578 gr Subst. gaben 0,021004 gr CO₂ und 0,00384 gr H₂O
0,007953 gr Subst. gaben 0,015839 gr CO₂ und 0,002996 gr H₂O

C₄₅O₂₆H₄₀ Ber. C 54,22 H 4,02 %
Gef. „ 54,15; 54,32 „ 4,03, 4,19 %

Polarisation in Aceton:

0,1018 gr Subst.; Gesamtgew. der Acetonlösung

8,0805 gr (d=0,7975) $\alpha_D^{21} = - 0,105^\circ$

$$[\alpha]_D^{21} = - \frac{0,105 \times 8,0805}{1 \times 0,7975 \times 0,1018} = - 10,45^\circ$$

Die Lösung des reinen Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosans in Aceton
oder Alkohol gibt mit Ferrichlorid keine Grün- oder Blaufärbung.
Längeres Kochen, besonders mit nicht wasserfreiem Alkohol, scheint
aber schon spurenweise Acetyl abzuspalten. Die alkoholische Lösung
zeigt dann leichte Grünfärbung mit Ferrichlorid.

Bestimmung der Acetylgruppen.

0,4093 gr Subst. werden mit überschüssiger 5-n. Natronlauge versetzt und damit
einige Stunden unter Luftabschluss bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen,
dann mit reiner Phosphorsäure stark angesäuert und vorsichtig so lange unter Ersatz
des Wassers abdestilliert, bis das Destillat neutral überging. Das Destillat wurde dann
mit Natronlauge (0,003967 gr NaOH in 1 cm³) titriert. Verbrauchte wurden 37,1 cm³,
das entspricht 38,65 % Acetyl, während sich für C₂₇O₁₇H₁₃(C₂H₃O)₉ 38,85 % berechnen.

Verseifung des Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosans.

Während die Kondensation des Lävoglucosans mit Triacetyl-
galloylchlorid recht glatt und leicht vor sich geht, ganz analog den
entsprechenden Kondensationen mit den Glucosen, verläuft die Ver-
seifung mit Natronlauge sehr kompliziert und führt nicht zu einem
einheitlichen Trigalloyl-lävoglucosan, sondern zu einer Reihe von
krystallisierten Gerbstoffen, zwei isomeren Trigalloyl-lävoglucosanen,
einem Digalloyl-lävoglucosan, und einem Monogalloyl-lävoglucosan;

ausserdem erhielten wir Gallussäure. Wir haben bei der Verseifung mit Natronlauge in verschiedenen Versuchen 9 (das ist die theoretisch notwendige Menge) bis 25 Mol. Natronlauge pro Molekel Acetylverbindung zugesetzt.

Die Verseifung mit 9 Mol. Natronlauge gab keine günstigen Resultate. Es wurde zwar etwas von dem krystallisierenden α -Trigalloyl-lävoglucosan erhalten, aber in schlechter Ausbeute, und die isomere Verbindung konnte nicht nachgewiesen werden. Auch sonst konnte bisher keine der anderen Verbindungen isoliert werden. Bei der Verseifung mit 25 Mol. n-Natronlauge trat weitgehende Spaltung in Zucker und Gallussäure ein. Nach vielen Versuchen fanden wir, dass die im folgenden beschriebene Methode die besten Resultate gab.

12 gr Acetylkörper werden in 100 cm³ Aceton gelöst und die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt. Die Luft wird durch Wasserstoff verdrängt, die Verseifung in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen und die Lösung bis zum Ansäuern sorgfältig gegen Luftzutritt geschützt. Die Temperatur soll während der Verseifung kaum über 0° steigen. Im Verlaufe von ca. einer halben Stunde wird soviel von 1,5-n. Natronlauge unter häufigem Schütteln zufließen gelassen, dass 15 Mol. NaOH auf 1 Mol. Acetylkörper treffen. Bei guter Kühlung und sorgfältigem Luftabschluss färbt sich die Lösung nur hell weinrot und es bildet sich eine homogene vollkommen klare Lösung. Diese bleibt zwei Stunden bei 0° und eine Stunde bei ca. 15° stehen, dann wird wieder auf 0° abgekühlt und mit der genau zur Neutralisation der Natronlauge nötigen Menge 2-n. Salzsäure langsam versetzt. Die Lösung ist dann ganz hellgelb und vollkommen klar.

Die neutralisierte wässrig-acetonische Lösung wird im Vakuum auf ca. 30—35° so lange unter Schütteln erwärmt, bis der grösste Teil des Acetons verdunstet ist. Dabei trübt sich die Lösung bald und es entsteht ein grauweisser voluminöser Niederschlag. Ist die Verseifung sorgfältig ausgeführt, so scheiden sich keinerlei braune Schmierien ab. Von diesem Niederschlag I wird abgenutscht. Er bildet eine voluminöse Gallerte, die bis zum Verschwinden der Chlorion-reaktion mit kaltem Wasser gewaschen wird.

Das Filtrat von dem gallertartigen Niederschlag wird in eine flache Schale gegossen und an der Luft 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es scheidet sich dann allmählich ein mehr flockiger Niederschlag II ab, der auch abgenutscht und gut mit kaltem Wasser gewaschen wird. Er ist viel kompakter, aber seine Menge nach dem

Trocknen im Vakuum nur ein Viertel bis ein Fünftel des gallertartigen Produktes. Diese beiden Niederschläge enthalten die isomeren Trigalloyl-lävoglucosane.

α-Trigalloyl-lävoglucosan.

Der Niederschlag I wird im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Es hinterbleibt eine graubraune spröde Masse; sie wiegt in diesem Zustande 2,5 gr. Ist die Verseifung gut verlaufen, und haben sich beim Verdunsten des Acetons keine Schmierer zusammen mit der Gallerte abgeschieden, so lässt sich das α-Trigalloyl-lävoglucosan ziemlich leicht rein gewinnen. Der trockene Körper wird mit absolutem Alkohol warm aufgenommen, die Lösung filtriert und in einem Erlenmeyerkölbchen offen stehen gelassen. Anfangs bereitete uns die Reindarstellung dieser Verbindung viel Schwierigkeiten, da ihre Löslichkeit in Alkohol und die Krystallisation durch Verunreinigungen stark beeinflusst werden. Der Körper ist in Alkohol in der Hitze mässig löslich, in der Kälte aber recht schwer. Sind jedoch Fremdkörper zugegen, so ist er schon in kaltem Alkohol spielend leicht löslich und scheidet sich daraus erst, wenn die Lösung ganz konzentriert ist, als bräunliche Masse wieder ab. Wir haben ganz ähnliche Verhältnisse auch bei dem Niederschlag II gefunden.

Aus der wie oben angegeben bereiteten alkoholischen Lösung scheidet sich allmählich ein feiner weissgrauer Schlamm ab, in dem unter dem Mikroskop äusserst feine Nadeln beobachtet werden. Beim Abnutschen verstopft der Schlamm die Filterporen und es ist daher besser, ihn ruhig absitzen zu lassen und die überstehende Mutterlauge zu dekantieren. Der Rückstand wird in heissem Alkohol gelöst und wieder krystallisieren gelassen. Die Operation wird im ganzen viermal wiederholt. Wir fanden fast regelmässig, dass erst bei der vierten Krystallisation die feinen Nadeln in schöne, langgestreckte Sechsecke übergehen. Auch diese sind recht klein, indem die sechseckige Form erst bei ca. 300-facher Vergrösserung schön zutage tritt. Die Krystalle lassen sich jetzt gut abnutschen und mit etwas kaltem Alkohol auswaschen.

Löslichkeit. In Aceton in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich löslich. In Essigester in der Kälte fast unlöslich, in der Hitze schwer löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten sofort wieder ab. In Chloroform, Benzol und Äther in der Kälte unlöslich und fast ebenso in der Hitze. In kaltem Wasser so gut wie unlöslich. Siedendes Wasser löst etwas und die Lösung trübt sich beim Erkalten sofort, und an den Gefässwandungen scheidet sich der Körper amorph ab.

Sehr charakteristisch ist die Reaktion gegen Ferrichlorid. Selbst äusserst geringe Mengen α -Trigalloyl-lävoglucosan, in etwas Alkohol gelöst, geben mit einem Tropfen Ferrichloridlösung sofort einen dicken blauen Niederschlag. Es ist diese Reaktion neben der Krystallform und gewissen Unterschieden in der Löslichkeit die beste Unterscheidungsreaktion für α - und β -Trigalloyl-lävoglucosan. β -Trigalloyl-lävoglucosan gibt mit Ferrichlorid keine Fällung, und wir haben daher die Ferrichloridreaktion immer zur Identifizierung der beiden Isomeren benutzt, die ja sonst, besonders wenn sie unrein vorliegen, kaum voneinander zu unterscheiden sind.

Die verschiedenen typischen Gerbstoffreaktionen lassen sich grösstenteils sowohl mit α -Trigalloyl-lävoglucosan, wie mit den weiter unten beschriebenen Gerbstoffen nicht vornehmen, da diese Verbindungen in kaltem Wasser unlöslich oder kaum löslich sind. Wir mussten daher auf die Fällung mit Leimlösung und Prüfung mit wässrigen Lösungen von Pyridin, Brucin, Aluminiumacetat verzichten. Dagegen zeigt die 10-proz. alkoholische Lösung des α -Trigalloyl-lävoglucosans mit 10-proz. alkoholischer Arsensäurelösung die typische Reaktion der natürlichen und synthetischen Gerbstoffe. Nach 15 Minuten hat sich eine, wasserklare steife Gallerte gebildet.

α -Trigalloyl-lävoglucosan, wie die sämtlichen anderen, von uns gefundenen Galloylverbindungen des Lävoglucosans, bildet in alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat ein schwer lösliches Kaliumsalz, wie es auch die natürlichen Gerbstoffe und die synthetischen Galloylglucosen von *Fischer* tun. Daraus geht hervor, dass die sog. Reinigung der Gerbstoffe über die Kaliumsalze wenig Erfolg bringen kann, denn die Schwerlöslichkeit kommt den Kaliumsalzen der verschiedensten Gerbstoffe zu.

Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum getrocknet (über Phosphor-pentoxyd).

0,007675 gr Subst. gaben 0,014709 gr CO₂ und 0,002603 gr H₂O

0,005355 gr Subst. gaben 0,01033 gr CO₂ und 0,001752 gr H₂O

C₂₇O₁₇H₂₂ Ber. C 52,43 H 3,56 %

Gef. „ 52,21; 52,61 „ 3,78; 3,64 %

Polarisation in Alkohol (Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet).

0,1612 gr α -Trigalloyl-lävoglucosan; Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 8,4693 gr

$$(d = 0,8017) \alpha_D^{18} = -0,275^{\circ}$$

$$[\alpha]_D^{18} = - \frac{0,275 \times 8,4693}{1 \times 0,8017 \times 0,1612} = -18,02^{\circ}$$

Aus 2,5 gr Rohprodukt — Niederschlag I — gewinnt man 1,0 gr reinstes α -Trigalloyl-lävoglucosan.

Die Verbindung hat keinen Schmelzpunkt, bei 250° bräunt sie sich etwas, und bei ca. 300° ist sie tief braun. Bei ca. 320° ist sie verkohlt.

Prüfung auf Acetylgruppen. Um sicher zu sein, dass keine Acetylgruppen mehr in der Verbindung vorhanden sind (die Analysenzahlen allein würden darüber nicht absolute Sicherheit geben), wurden 0,2144 gr α -Trigalloyl-lävoglucosan mit überschüssiger 2-n. Natronlauge eine Stunde lang gelinde erwärmt, dann mit überschüssiger reiner Phosphorsäure stark angesäuert und, wie bei der Acetylbestimmung des Acetyl-trigalloyl-lävoglucosans beschrieben, destilliert. Beim Titrieren des Destillates mit einer Natronlauge, die 0,0031 gr NaOH per cm³ enthielt, wurden im ganzen 1,1 cm³ der Natronlauge verbraucht, 0,0034 gr NaOH. Da ein einziger Acetylrest aber schon 0,013 gr NaOH verlangt, so sind die überdestillierten Säurespuren auf sekundäre Zersetzungsprodukte, die sich bei der Destillation gebildet haben mögen, zurückzuführen.

β -Trigalloyl-lävoglucosan.

Diese Verbindung ist in dem oben erwähnten Niederschlag II enthalten. Dieser wird nach 24 Stunden abgesaugt, gut mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorion-reaktion gewaschen und getrocknet. Seine Menge beträgt ein Viertel bis ein Fünftel derjenigen des Niederschlages I. Aus dem Filtrat scheidet sich häufig beim Stehen in 24 Stunden noch etwas von derselben Substanz ab. Der im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Körper wird mit kochendem absolutem Alkohol aufgenommen. Er löst sich darin bedeutend schwerer als Niederschlag I. Aber auch hier ist zu bemerken, dass Verunreinigungen die Löslichkeit sehr beeinflussen. Ist die Verseifung gut ausgeführt, so ist das Präparat auch von Anfang an schwer löslich in Alkohol. Ist es aber braun, so löst es sich leicht, schon in kaltem Alkohol, und ist dann nur sehr schwer rein und krystallisiert zu erhalten. Aus diesem Grunde machte uns anfangs die Darstellung dieses Körpers viel Schwierigkeiten. Auch wenn er ganz rein und in absolutem, siedendem Alkohol schwer löslich ist, scheidet er sich, einmal gelöst, nicht eher wieder ab, als bis der grösste Teil des Alkohols verdunstet ist. Impfen der alkoholischen Lösung hat wenig Erfolg. Wir liessen die alkoholische Lösung im offenen Erlenmeyerkölbchen gewöhnlich 10—14 Tage stehen, dann schied sich ganz allmählich der Körper als feine weisse Krystallmasse ab. Unter dem Mikroskop bei 300-facher Vergrösserung er-

scheinen die Krystalle als langgestreckte, breite Nadeln, manchmal von beträchtlicher Länge und Breite. Aus 0,5 gr Rohmaterial erhält man ca. 0,2 gr reinstes β -Trigalloyl-lävoglucosan.

Löslichkeit: In kaltem Alkohol ist die Verbindung fast unlöslich; in siedendem sehr schwer, und langsam löslich. Schon die Bereitung einer 1-proz. Lösung erfordert siedenden Alkohol und längeres Erwärmen. In Aceton kalt fast unlöslich, in siedendem Aceton schwer löslich. In Essigester wie in Aceton. In Benzol, Chloroform und Äther fast unlöslich. In Wasser selbst beim Kochen fast unlöslich.

Der Zersetzungspunkt ist demjenigen des α -Trigalloyl-lävoglucosans ähnlich. Bis 270° bleibt die Substanz unverändert, bräunt sich dann langsam und ist bei 320° verkohlt. Mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung bildet β -Trigalloyl-lävoglucosan ein schwer lösliches Kaliumsalz. Mit alkoholischer 10-proz. Arsensäurelösung gibt die konzentrierte alkoholische Lösung des Gerbstoffes eine Gallerte.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0,010914 gr Subst. gaben 0,02092 gr CO₂ und 0,003592 gr H₂O

0,00575 gr Subst. gaben 0,011095 gr CO₂ und 0,001786 gr H₂O

C₂₇O₁₇H₂₂ Ber. C 52,43 H 3,56 %

Gef. „ 52,27; 52,62 „ 3,66; 3,44 %

Zur Polarisation wurde die bei 100° im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknete Substanz benutzt und die Polarisation in alkoholischer Lösung ausgeführt.

0,079 gr Subst.; Gesamtgew. der alkoholischen Lösung 8,0517 gr (d = 0,8008);

$$\alpha_D^{18} = - 0,165^\circ$$

$$[\alpha]_D^{18} = - \frac{0,165 \times 8,0517}{1 \times 8,008 \times 0,079} = - 21,00^\circ$$

Digalloyl-lävoglucosan.

Die wässrige Lösung, aus der sich die Niederschläge I und II abgeschieden hatten, gibt bei längerem Stehen an der Luft keine weiteren Abscheidungen. Im Polarimeter dreht sie noch stark nach links. Sie wird jetzt mit Essigester vier- bis fünfmal extrahiert und die vereinigten Essigester-Auszüge im Vakuum bei 40° abdestilliert. Auch nach zehnmaligem Ausschütteln mit Essigester bleibt die wässrige

Lösung recht stark linksdrehend, aber es geht nichts mehr in den Essigester. Wahrscheinlich bleibt in ihr etwas abgespaltenes Lävoglucosan.

Nachdem der Essigester im Vakuum abdestilliert ist, hinterbleibt ein brauner Syrup, der sich klar in warmem Wasser löst. Er wird zweibis dreimal mit wenig warmem Wasser aufgenommen, und dann wieder im Vakuum bei 60° zur Trockene gebracht. Dadurch gelingt es, den grössten Teil der Essigsäure zu entfernen. Der braune Syrup wird schliesslich mit warmem Wasser aufgenommen und stehen gelassen. Nach 12—24 Stunden hat sich eine schwach gelbliche, voluminöse Masse abgeschieden, die von der Lösung — die wir (L) nennen — abgenutscht wird. Sie ist jetzt in Wasser ziemlich schwer löslich und lässt sich gut mit kaltem Wasser auswaschen. In Aceton löst sie sich schon in der Kälte sehr leicht. Die Acetonlösung wurde mit ungefähr demselben Volumen Wasser verdünnt und im Kölbchen stehen gelassen, so dass das Aceton langsam verdunsten konnte. Nach 12 Stunden haben sich weisse, zu Büscheln vereinte Nadeln abgeschieden, die abgesogen und mit verdünntem Aceton gewaschen wurden. Sie werden ein zweites Mal in gleicher Weise umkrystallisiert, wobei das Digalloyl-lävoglucosan rein wird. Unter dem Mikroskop bei 300-facher Vergrösserung zeigt es einheitliche spitzige Nadeln. In kaltem Wasser ist die Verbindung gleichfalls recht schwer löslich, dagegen in heissem Wasser ziemlich leicht, und krystallisiert daraus schnell wieder in hübschen Nadeln aus. In Alkohol und Aceton ist sie in ganz reinem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur auch nicht mehr spielend löslich, aber sehr leicht in der Wärme. Der Schmelzpunkt, resp. Zersetzungspunkt liegt niedriger wie bei den Trigalloylderivaten. Die Substanz bräunt sich bei 220° leicht und ist bei 270° verkohlt. Mit alkoholischer Kaliumacetatlösung entsteht in Alkohol ein schwer lösliches Kaliumsalz. Mit 10-proz. alkoholischer Arsensäurelösung gibt die 10-proz. alkoholische Lösung in wenigen Minuten eine steife Gallerte. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,00693 gr Subst. gaben 0,013045 gr CO₂ und 0,002515 gr H₂O

0,00771 gr Subst. gaben 0,01448 gr CO₂ und 0,00271 gr H₂O

C₂₀O₁₃H₁₈ Ber. C 51,50 H 3,86 %

Gef. „ 51,34; 51,23 „ 4,03; 3,89 %

Mit Ferriehlorid zeigt die alkoholische Lösung des Digalloyl-lävoglucosans blauviolette Färbung und dann einen blauen Niederschlag.

Zur Polarisation wurde die Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet und in Alkohol gelöst.

0,1540 gr Subst.; Gesamtgew. der alkoholischen Lösung 8,4051 gr (d — 0,8014);

$$\alpha_D^{18} = -0,41^\circ$$

$$[\alpha]_D^{18} = - \frac{0,41 \times 8,4051}{1 \times 0,8014 \times 0,154} = -27,93^\circ$$

Das wässrige Filtrat L, aus dem das Digalloyl-lävoglucosan sich abgeschieden hatte, wird an der Luft in einer Schale weiter eingedunstet. Aus der braunen Lösung scheiden sich an den Wänden gelbliche Massen ab. Da wir Gallussäure vermuteten, wurde die Lösung jetzt einige Male mit Äther ausgeschüttelt. Die abgeschiedene Substanz geht sofort in den Äther, und der Äther hinterlässt beim Verdunsten einen zähen, gelben Syrup. Er wurde in heissem Wasser gelöst. Aus der Lösung scheidet sich Gallussäure in weissen Nadelchen ab. Der Schmelzpunkt stimmt mit Gallussäure überein (bei 238° Zersetzung) und auch die Krystallform ist dieselbe.

Die Lösung, der die Gallussäure durch Ausäthern entzogen war (L), scheidet beim Stehen weisse Nadeln ab, die in Äther unlöslich sind. Sie werden abgesogen, mit kaltem Wasser etwas gewaschen. Sie lösen sich in heissem Wasser und krystallisieren durchaus schnell wieder aus.

0,00500 gr Subst. gaben 0,009137 gr CO₂ und 0,001903 gr H₂O

C ₁₃ O ₉ H ₁₄	Ber. C 49,68	H 4,45 %
	Gef. „ 49,84	„ 4,23 %

Die Analyse weist also auf ein Monogalloyl-lävoglucosan. Hiermit stimmt auch die Tatsache überein, dass die alkoholische Lösung mit 10-proz. alkoholischer Arsensäurelösung keine Gallerte gibt, analog der Monogalloyl-glucose von *Fischer*. Eisenchloridreaktion violett. Zersetzungspunkt: bei 220° Bräunung, bei 240° Zersetzung. Alkoholische Kaliumacetatlösung gibt ein schwerlösliches Kaliumsalz.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.