

Methylierung des türkischen Tannins.

Zur Methylierung des gewöhnlichen Tannins haben Herzig und seine Mitarbeiter eine ätherische Suspension mit einer ätherischen Diazomethan-Lösung behandelt. Um die Methylierung sicher zu Ende zu führen, glaubten wir eine Lösung des Tannins anwenden zu sollen. An Stelle des Methylalkohols, der früher bei der Methylierung des chinesischen Tannins diente¹⁾, haben wir jetzt Aceton benutzt. Zu einer eiskalten Lösung von 5 g scharf getrocknetem Tannin in 20 ccm getrocknetem Aceton wird so viel einer ätherischen Lösung von Diazomethan zutropft, bis die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt ist. Diese Lösung bleibt 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und muß dann noch unverbrauchtes Diazomethan enthalten. Man zerstört nun den Überschuß des Diazomethans durch einige Tropfen Eisessig und fällt sofort mit viel Petroläther. Der harzige Niederschlag wird beim Verreiben mit frischem Petroläther schnell fest. Zur Entfernung der organischen Lösungsmittel wird er mit siedendem Wasser übergossen, bis alles geschmolzen ist, und tüchtig durchgearbeitet. Nach Entfernung des heißen Wassers erstarrt die Masse sofort beim Erkalten. Sie wird unter frischem Wasser fein zerrieben und das Erhitzen mit Wasser usw. nochmals wiederholt. Schließlich resultiert ein amorphes, schwach gelbliches Pulver. Ausbeute 5.5—5.8 g.

Zur Analyse wurde bei 100° und 0.3 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet. Es verdient bemerkt zu werden, daß die Analyse des Methylo-tannins mit besonderer Sorgfalt auszuführen ist, weil sonst ein erhebliches Defizit im Kohlenstoff (1—2 %) und im Wasserstoff entstehen kann.

0.1604 g Subst.: 0.3429 g CO₂, 0.0758 g H₂O.
Gef. C 58.30, H 5.29.

0.0781 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung in Acetylentetrachlorid 1.7767 g. Drehung im 1-dm-Rohr für Natriumlicht 0.92° nach rechts. $d = 1.56$. Mithin $[\alpha]_D = +13.4°$. Zwei weitere Präparate gaben bei der gleichen Konzentration +13.2 und +13.6°.

Dieses Präparat wurde für die später beschriebene alkalische Hydrolyse verwendet. Ein anderer Teil desselben wurde in wenig heißem Aceton gelöst, mit soviel heißem Alkohol vermischt, daß noch keine Fällung eintrat und in viel kaltem Alkohol eingegossen. Als der so erhaltene Niederschlag nochmals in der gleichen Weise behandelt wurde, fiel die Substanz in Flocken aus, die abgesaugt und dann durch mehrmalige Behandlung mit heißem Wasser von organischen Lösungsmitteln befreit wurden. Das Gewicht war auf die Hälfte bis ein Drittel zurückgegangen.

Gef. C 58.35, H 5.28.

» » 58.15, » 5.05 (andere Darstellung).

¹⁾ B. 45, 2723 [1912].

0.0788 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung in Acetylentetrachlorid 2.3348 g.
 $d_{17}^{20} = 1.59$. Drehung im 1-dm-Rohr 0.60° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +11.2^{\circ}$
 (± 0.3) . Das zweite Präparat ergab $+12.2^{\circ}$.

Obschon das Präparat beim Umlösen also keine wesentliche Änderung der Zusammensetzung oder des Drehungsvermögens erfuhr, ist es zweifellos ein Gemisch; denn es läßt sich durch Tetrachlorkohlenstoff in einen leicht und einen recht schwer löslichen Teil zerlegen.

3.5 g wurden 5 Stunden mit 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei 26° geschüttelt, wobei eine schwach gelbe, durchsichtige, zähe Masse zurückblieb. Die Lösung hinterließ beim Verdampfen im Vakuum eine hellgelbe, spröde, blasige Masse, die nach dem Trocknen bei 76° und 0.2 mm 1.03 g betrug. Diese Menge war in Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich; denn es genügten 15 ccm, um sie in der Kälte in wenigen Minuten völlig aufzunehmen. Das Drehungsvermögen in Acetylentetrachlorid war in 4-prozentiger Lösung $[\alpha]_D^{23} = +14.7^{\circ}$, also wenig größer, als beim ursprünglichen Gemisch. Da dieses Präparat sowohl in der Zusammensetzung wie im Drehungsvermögen und der Löslichkeit sich der reinen, später beschriebenen Penta-[trimethylgalloyl]-glucose näherte, so haben wir versucht, es aus Benzol durch Einimpfen von Krystallen zur Krystallisation zu bringen. Das ist aber bisher nicht gelungen. Der im Tetrachlorkohlenstoff unlösliche Teil des methylierten türkischen Tannins (ungefähr $\frac{2}{3}$ des Rohprodukts) ist jedenfalls etwas ganz anderes als die Penta-[trimethylgalloyl]-glucose. Der Unterschied in der Löslichkeit gegenüber Tetrachlorkohlenstoff ist von ganz anderer Größenordnung als die verschiedene Löslichkeit des Präparates in Äther und Alkohol, die Feist und Haun bei ihrem Methylpräparat aus türkischem Tannin zur Fraktionierung benutzt haben.

Infolge dieser Erfahrungen haben wir auch das Methylotannin aus chinesischen Gallen mit Tetrachlorkohlenstoff geprüft. Es zeigt aber ein ganz anderes Verhalten, denn es löst sich darin leicht und vollständig.

Aus besonderen Gründen haben wir auch die Methylierung des türkischen Tannins in methylalkoholischer Lösung geprüft und das Diazomethan im Überschuß 24 Stunden bei Zimmertemperatur einwirken lassen. Als das Rohprodukt aus Methylalkohol umgelöst war, schied sich aus den Mutterlängen beim längeren Stehen eine teilweise krystallinische Masse ab, die an das von Feist und Haun erwähnte krystallinische Produkt erinnerte. Ihre Menge war gering und wegen der schwierigen Reinigung wurde sie nicht genau untersucht. Wir haben aber den Eindruck gehabt, daß der krystallinische Körper kein methyliertes Tannin, sondern ein Produkt tiefer gehender Zersetzung, vielleicht der Methylester der Trimethyläther-gallussäure, war.

Hydrolyse des Methylotannins aus türkischen Gallen.

3 g des nicht umgelösten Methylkörpers wurden mit 6 g 25-prozentiger methylalkoholischer Kalilauge übergossen, wobei unter schwacher Erwärmung teilweise Lösung stattfand. Auf Zusatz von

6 ccm Methylalkohol und einiger Tropfen Wasser entstand eine klare dunkelbraune Flüssigkeit, die 48 Stunden stehen blieb.

Dann wurde mit Methylalkohol verdünnt, von einem geringen tiefbraunen Niederschlag abfiltriert, unter vermindertem Druck zum Sirup eingeengt und dieser mit 50 ccm Wasser aufgenommen. Beim Übersättigen mit Schwefelsäure entstand ein schwach gefärbter, krystallinischer, mit wenig Harz durchsetzter Niederschlag. Die eingeengte Mutterlauge gab eine zweite, weniger reine Krystallisation. Gesamtausbeute 2.35 g. Die Mutterlauge wurde schließlich ausgeäthert und der Ätherrückstand mit einigen Kubikzentimetern eines Gemisches von gleichem Volumen Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ausgelaugt. Der Rückstand war Dimethylgallussäure, in Lösung gingen Trimethylgallussäure und ein in wäßrigem Bicarbonat unlösliches Harz. Die krystallinische Hauptfällung (2.35 g) wurde ebenfalls mit dem Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (50 ccm) ausgelaugt, wobei wieder Dimethylgallussäure (0.19 g) zurückblieb. Die auf 15 ccm eingeengte Mutterlauge gab eine starke Krystallisation von Trimethylgallussäure mit wenig Dimethylgallussäure. Zur völligen Reinigung der Trimethylsäure wurde in wenig Aceton gelöst und mit 50 ccm kaltem Wasser gefällt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle war dann die Trimethylgallussäure rein.

Die Dimethylgallussäure wurde aus Chloroform und schließlich aus wenig heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und zeigte dann den richtigen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt.

Durch Verarbeitung aller Mutterlaugen konnten isoliert werden:

- 1.95 g Trimethylgallussäure,
- 0.32 » *m,p*-Dimethylgallussäure,
- 0.2 » langsam krystallisierende, bicarbonat-unlösliche Substanz.

Daß die Dimethylgallussäure von Feist nicht beobachtet wurde, erklärt sich aus der Schwierigkeit ihrer Isolierung, für die wir die obige Trennungsmethode ausfindig machen mußten. Ihre Menge betrug nur etwa $\frac{1}{6}$ der Trimethylsäure und war also sehr viel geringer, als sie von Herzig und seinen Mitarbeitern durch Hydrolyse des Methylotannins aus Handelstannin gefunden wurde.

Die schwefelsaure wäßrige Mutterlauge, aus der die methylierten Gallussäuren ganz entfernt waren, reduzierte die Fehlingsche Lösung stark.

α -Penta-[trimethylgalloyl]-glucose.

13.8 g Trimethylgalloylchlorid (6 Mol.) werden mit 20 ccm trockenem Chloroform übergossen und nach kräftiger Kühlung eine ebenfalls ge-