

das dann beim Weiteracetylieren mittels Acetylchlorid bei 157—159° schmolz.

Acetylwerte.  $C_{14}H_6O_8(CO \cdot CH_3)_6$ . Ber. 44.41. Gef. 44.12, 43.97.

Über die Oxydationsprodukte des Acetyl-leukotannins wird später ausführlich berichtet werden. Die Arbeit wird fortgesetzt.

The Biochemical Department, University of Liverpool.

## 21. M. Nierenstein und T. A. Webster: Über einen Fall von Fernwirkung der Carboxylgruppe.

(Eingegangen am 6. Januar 1908.)

Während die Pflanze einerseits, um sich von den giftigen wasserlöslichen Phenolen und aromatischen Oxycarbonsäuren (auch Gerbstoffen), Produkten des pflanzlichen Metabolismus, zu befreien, zu Oxydationsvorgängen (Phlobaphen-, Ellagsäurebildung usw.) Zuflucht nimmt, greift sie auch andererseits wahrscheinlich zum Formaldehyd als Methylierungsreagens<sup>1)</sup> und zu dessen wasserunlöslichen Kondensationsprodukten (Diphenylmethanbildung), auf deren genetischen Zusammenhang mit der Korkbildung Drabble und der eine<sup>2)</sup> von uns schon hingewiesen haben. In der Absicht, den Mechanismus dieser Kondensation quantitativ zu studieren, mit besonderer Bezugnahme auf das Entstehen der wasserunlöslichen Diphenylmethanderivate und wasserlöslichen Oxyaurincarbonsäuren (Möhlau und Kahl<sup>3)</sup>), haben wir die nachfolgenden Versuche angestellt und hierbei eine bisher noch nicht angeführte Fernwirkung der Carboxylgruppe beobachten können, worüber wir hier an dieser Stelle berichten. 2.5 g des betreffenden Phenols oder der Säure, in 30 ccm Wasser gelöst, wurden kochend tropfenweise mit 5 ccm Formaldehyd (20-proz.) und 2.5 ccm Salzsäure versetzt, der Niederschlag nach 24 Stunden abfiltriert und bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Er wurde dann für längere Zeit mit viel Wasser heiß extrahiert und heiß filtriert, wobei noch mit heißem Wasser nachgewaschen wurde (im ganzen 300 ccm Wasser), und der Rückstand bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man arbeitet am besten im Gooch-Tiegel.

<sup>1)</sup> Vergl. J. Breslauer und Amé Pictet, diese Berichte **40**, 3784 [1907].

<sup>2)</sup> E. Drabble und M. Nierenstein, Biochemical Journal, **2**, 96 [1907].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **31**, 259 [1898].

	Gesamt- niederschlag g	In Wasser un- lösliches Di- phenylmethan- derivat %	In Wasser lös- liche Oxy- aurincarbon- säure %
Phloroglucin . . . . .	2.4002	100	—
Hydrochinon . . . . .	2.3716	100	—
„ . . . . .	2.0542	100	—
Pyrogallol . . . . .	2.5150	100	—
„ . . . . .	2.7940	100	—
Brenzcatechin . . . . .	2.9805	100	—
„ . . . . .	2.9574	100	—
Resorcin . . . . .	2.9954	100	—
„ . . . . .	2.9725	100	—
Gallussäure <sup>1)</sup> . . . . .	2.0706	78.84	21.16
„ . . . . .	1.2240	83.18	16.82
„ . . . . .	1.1405	59.94	41.06
$\beta$ -Resorcylsäure . . . . .	2.1040	51.08	48.92
„ . . . . .	2.2008	47.12	52.88
Protocatechusäure . . . . .	0	—	—
„ . . . . .	0	—	—
Vanillinsäure . . . . .	0	—	—
Tannin . . . . .	2.0599	—	Fast alles löslich

Das Kondensationsvermögen zu Diphenylmethanderivaten nimmt mit dem Eintritt der Carboxylgruppe ab und wird sogar bei den Protocatechusäuren Null.

Wir gedenken, des weiteren die verschiedenen Diphenylmethanderivate und Oxyaurincarbonsäuren mit besonderer Bezugnahme auf das tannoide Vermögen der letzteren (v. Baeyer, Nierenstein) und auf die Chemie der Gerbstoffe zu studieren.

The Biochemical Department. The University of Liverpool.

<sup>1)</sup> Die großen Schwankungen des Kondensationsverlaufes erklären die öfters beobachtete Anwesenheit von Gallussäure im Kork. (Chevreul, Ann. d. Chem. 62, 323 [1807]; Drabble und Nierenstein, l. c.: vergl. auch Stange, Der Kork, seine Verwendung und Produktion, Tropenpflanzer 1907, 314.)