

### Ressenya

204. D. Pompein, *Sur une classe de fonctions d'une variable complexe et sur certaines éq. int.* (Rend. Pal., 1913.)  
205. D. Pompein, *Sur une éq. int.* (Math. Ann., 1913.)  
206. J. Pérès, *Determination de toutes les fonctions permutables de 1<sup>e</sup> espèce avec une fonction donnée.* (C. R., Paris, 1913.)  
207. L. Lichtenstein, *Sur les fonct. fond...* (C. R., Paris, 1913.)  
208. N. Kryloff, *Sur quelques propriétés des éq. int. à noyau non symétrique.* (C. R., Paris, 1913.)  
209. Ch. Platrier, *Sur des solutions holomorphes et méromorphes de certaines éq. int. lin. de 3<sup>me</sup> espèce.* (Dues notes; C. R., Paris, 1913.)  
210. A. Korn, *Sur les éq. int. à noyau symétrique.* (C. R., Paris, 1913.)  
211. F. S. Zarlatti, *Sur quelques éq. int. singulaires.* (C. R., Paris, 1913.)  
212. E. Goursat, *Sur quelques éq. int. singulaires.* (C. R., Paris, 1913.)

F. J. RUBIO

Universitat, Oviedo.

## ELS NOUS TREBALLS D'EMILI FISCHER SOBRE L'ESTRUCTURA QUÍMICA DEL TANÍ

Emil Fischer, el gran químic alemany, acaba de publicar un resum d'una serie de treballs que fan donar a la química biològica un nou pas de gegant. (1)

L'assumpte aquest cop és la investigació de l'estructura química del taní.

El procediment és ben séu: els cossos d'una fórmula química que no pot ésser derivada de les seves reaccions, els descompon en els seus grups constituents, per hidrolisi; i, un cop aquests compostos, va lligant-los per síntesi i estudiant les propietats d'aquests nous cossos.

Donarem un esboç del procés d'aquest estudi admirable i dels resultats que n'ha obtingut.

### COMPOSICIÓ DEL TANÍ

*Material.* De moment, tenim de partir d'un cos de composició constant i lliure de brutícies; per a conseguir-ho fa servir un procediment nou de neteja del taní: el taní de millor qualitat del comerç es dissolt en solució aquosa alcalina lleugerament sobressaturada i extreu el taní d'aquesta solució per medi de l'èter acètic; d'aquesta

---

(1) ÉMILI FISCHER *Síntesi dels dépsids, substàncies del líquen i substàncies dels grups del taní* (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft).



manera es lliura el taní de totes les substancies que continguin un carboxil no combinat, que queden lligades per l'àlcali; el producte és d'una composició molt constant, encara amb tanins de procedencies diferents; el seu poder rotatori és de 70 a 75° en solució aquosa al 1 per 100; la seva identificació com a producte indiscutiblement net no es pot fer d'una manera absoluta, perquè no'ns podem valer d'una preciosa propietat dels cossos: la cristal·lització. Però de totes maneres, el fet de no cristal·litzar no'ns ha de fer extrany ni pot servir per a argumentar que no és producte prou net si es té en compte que la cristal·lització de substancies d'un pes molecular tan gros com el taní és gairebé una felicitat casualitat.

*Hidrolisi.* Per estudiar aquest cos de molècula gegant, el desintegra per hidrolisi.

La hidrolisi la fa amb àcid sulfúric al 5 per 100; al cap de 70 hores ja està llesta; per la hidrolisi veiem com resulten dues substancies: àcid gál·lic i glucosa; la proporció entre un i altre és d'una molècula de glucosa per deu d'àcid gál·lic (7 a 8 per 100 glucosa). Strecker feia la hidrolisi amb àcid sulfúric al 11 per 100 durant 24 hores; trobava 15 a 22 per 100 de glucosa.

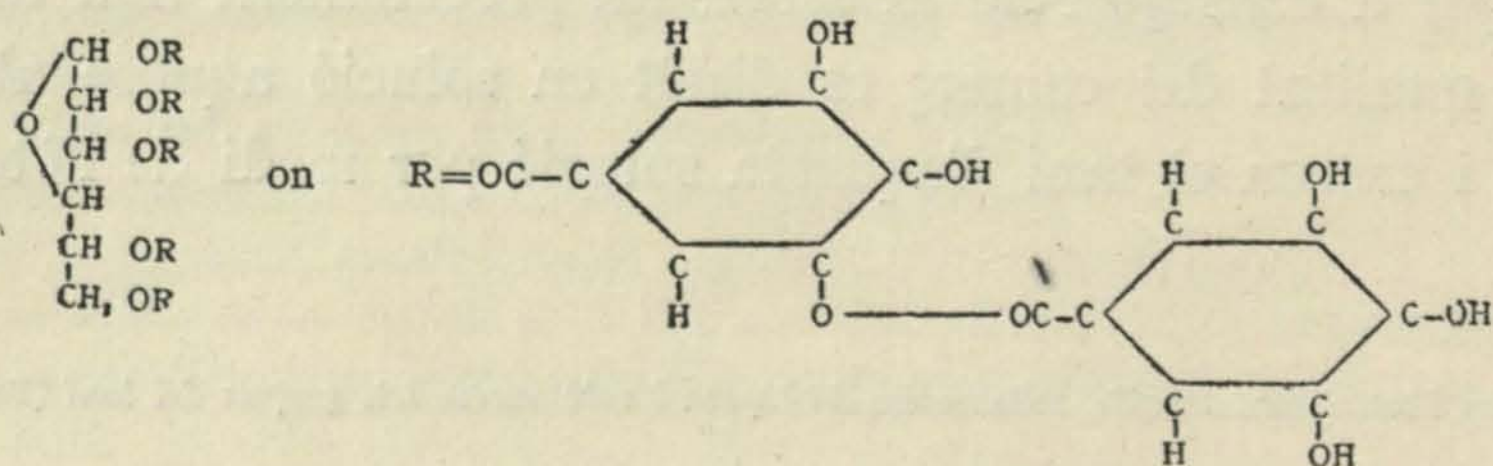
Per saber a què atènyer-se va netejar el taní per altres procediments i feu determinacions de glucosa amb aquest producte; donaven exactament la mateixa proporció (7 a 8 per 100); i, per altra banda, feu barrejes d'àcid gál·lic i glucosa conegudes i determinava després la quantitat de glucosa, que sempre resultà la calculada; així, doncs, se refià de la composició trobada per ell; els valors trobats per Strecker poden ésser deguts al material que utilitzava o a la manera de fer la hidrolisi.

Fent la hidrolisi amb àlcalis trobà els mateixos components.

*Mode d'unió d'aquests components en la molècula.* De moment s'ha de tenir present un fet: no poden fer-se productes additius amb la molècula; els carboxils són amagats.

Tenint en compte aquests dos fets: 10 molècules d'àcid gál·lic i una de sucre, i carboxils amagats, Fischer idea una hipòtesi respecte a la constitució del taní, i per medi de la síntesi mira de complir-la; i un cop aconseguida compara el producte sintètic amb el natural i els identifica.

La hipòtesi és la següent: el taní és un èter resultant de combinar-se els alcools de la glucosa amb àcid digál·lic; si representem per R el radical de l'àcid digál·lic, la fórmula que's proposa és:





Amb aquesta fórmula veiem com s'esborra la funció aldehyd i la funció àcid, els quals grups queden amagats; veiem, per altra banda, que cada molècula té una molècula de glucosa i cinc d'àcid digàl·lic=10 d'àcid gàl·lic, (no tenint en compte l'aigua, de la qual se desprèn una molècula a cada lligam); els productes de la qual *per hidrolisi* tornen a quedar lliures.

ASSAIGS SINTÈTICS

Ara veiem ja el problema millor enfocat; ara ja no anem a la síntesi del taní; ara es proposa senzillament sintetitzar un producte de fórmula coneguda, la pentadiga-loil-glucosa.

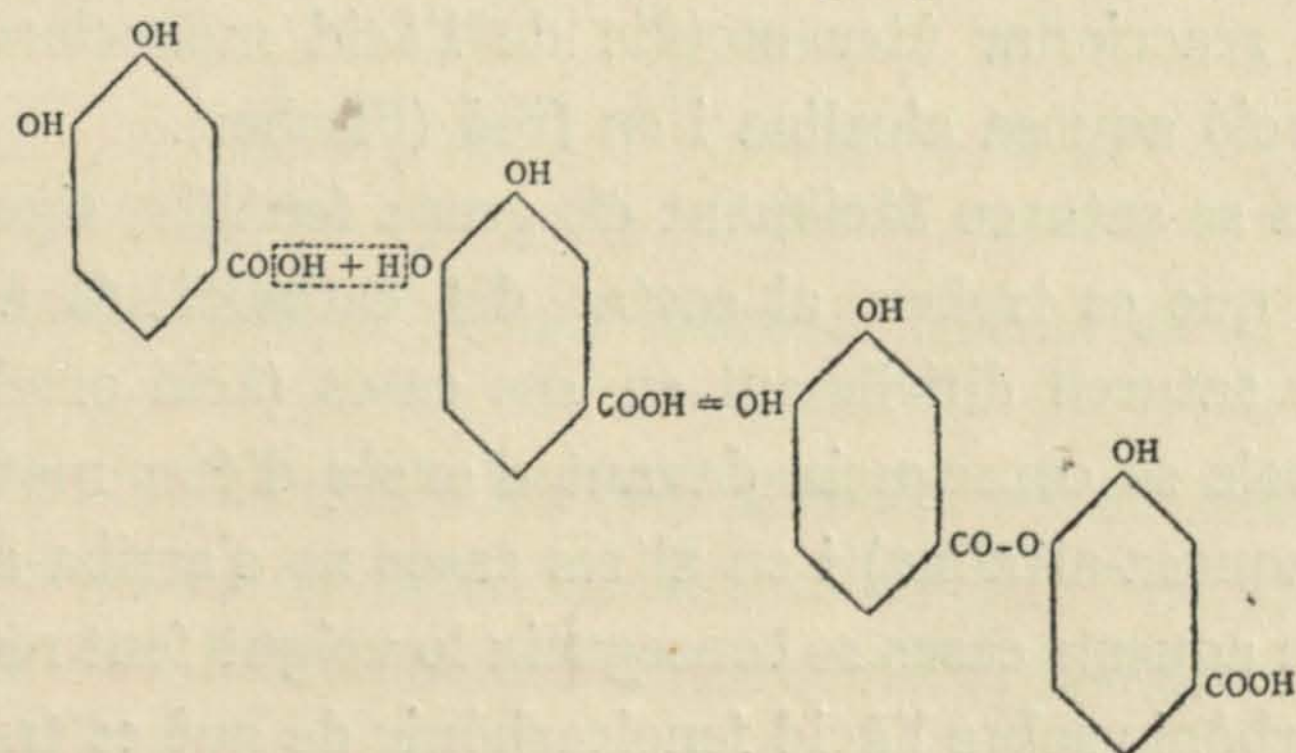
Aquest gros problema exigeix: la síntesi de l'àcid gàl·lic, del digàl·lic, de la glucosa i per fi, la combinació en forma d'èter entre aqueixa i cinc molècules d'àcid digàl·lic.

Respecte a la glucosa, la seva síntesi ja és cosa feta; i és precisament Fischer mateix qui va aconseguir-ho.

L'àcid gàl·lic també es pot obtenir per síntesi.

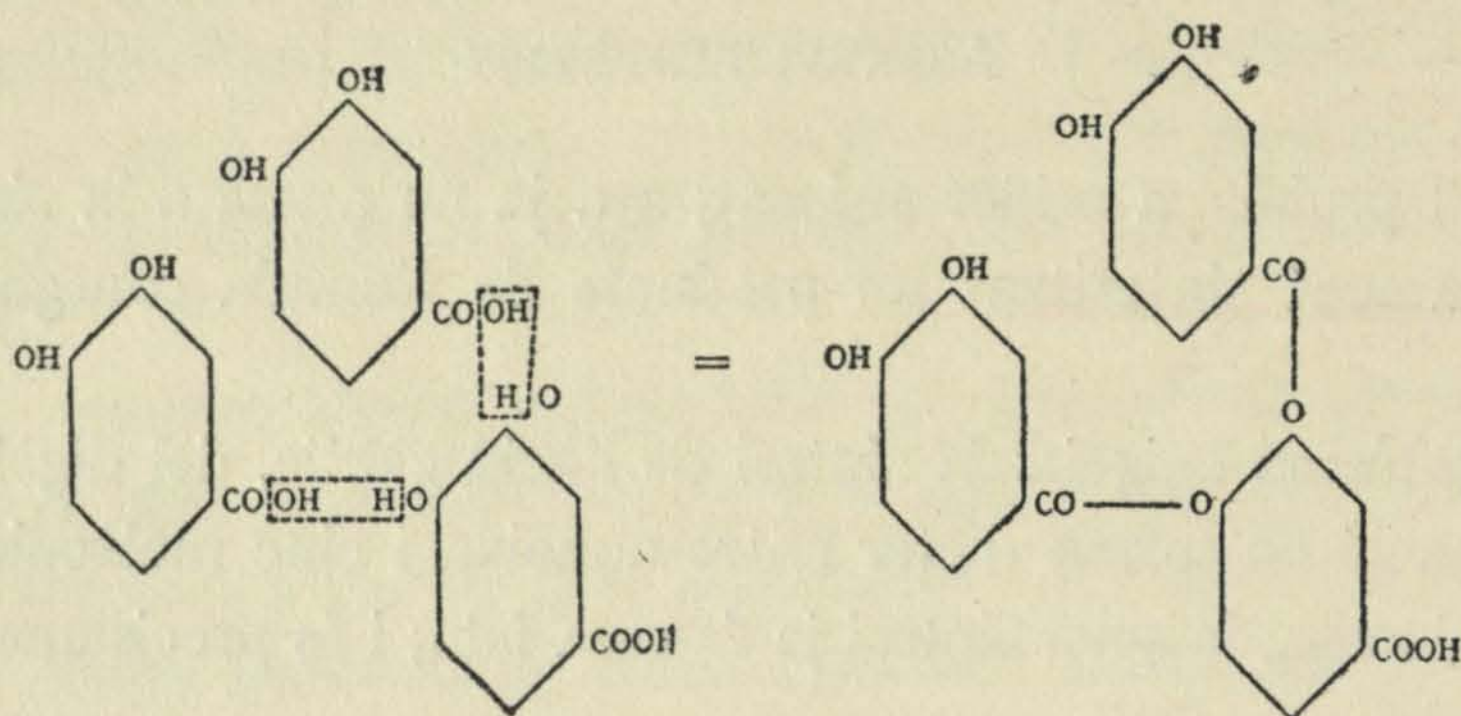
Ço que era un assumpte gairebé verge era la síntesi de l'àcid digàl·lic; aquest era realment el problema previ que resolgué.

Efectivament, abans s'havia fet molt poc; Gerhardt en 1853, tractant salicilat de sosa amb oxiclòrur de fòsfor, obtingué un producte amorf anhidrid que va considerar com a àcid digàl·lic; H. Schiff, en 1871, repetint aquests experiments va arribar a la mateixa conclusió; a més, va estudiar l'acció de l'oxiclòrur de fòsfor sobre una serie d'àcids fenol-carbònics, com l'àcid protocatèquic, salicílic, meta-oxibenzòic, kresotínic, floretínic, pirogal·lol-carbònic; donava per resultat la formació d'un anhidrid més o menys complicat segons les condicions de l'experiment; aquests anhidrids eren difícilment cristal·litzables, de molècula grossa i tenien certa semblança amb el taní; la reacció té lloc de la manera següent: sota una influencia deshidratant una molècula d'un àcid fenolcarbònic reacciona *com a àcid*, és a dir, amb el seu carboxil sobre una altra molècula *com a base*, és a dir, amb el seu grup fenòlic:





Però la reacció no sempre té aquest curs tan esquemàtic; ja havem dit que Schiff obtenia molts cops anhídrids més complicats, derivats del fet de tenir cada molècula més d'un grup fenòlic, tots ells aptes per fer de base i, d'altra banda, del fet de poder reaccionar encara el carboxil lliure sobre una altra nova molècula.



En una paraula: perquè la reacció segueixi fàcilment el seu curs, *destorben* tots els grups fenòlics menys el destinat a combinar-se amb el carboxil de l'altre molècula; Fischer ha resolt aquest problema: aquests grups fenòlics destinats a quedar lliures els *tapa* amb un radical carbomet-oxílic; deixa fer llavors l'anhídrid i un cop fet torna a lliberar els grups fenòlics.

D'aquesta manera, les molècules de tots els àcids fenol-carbònics poden ésser utilitzades per formar acoblament, de grupus *àcid a fenòlic* i formar així molècules grosses de composició ben definida i manera d'obtenció reglada; a aquests composts els nomena *dèpsids*; i estudia els *monodèpsids*, *didèpsids*, *tridèpsids* i en general *polidèpsids* de manera semblant als *polipeptids*.

#### MANERA D'ENGANXAR EL RADICAL CARBOMETOXÍLIC ALS ÀCIDS FENOLCARBÒNICS

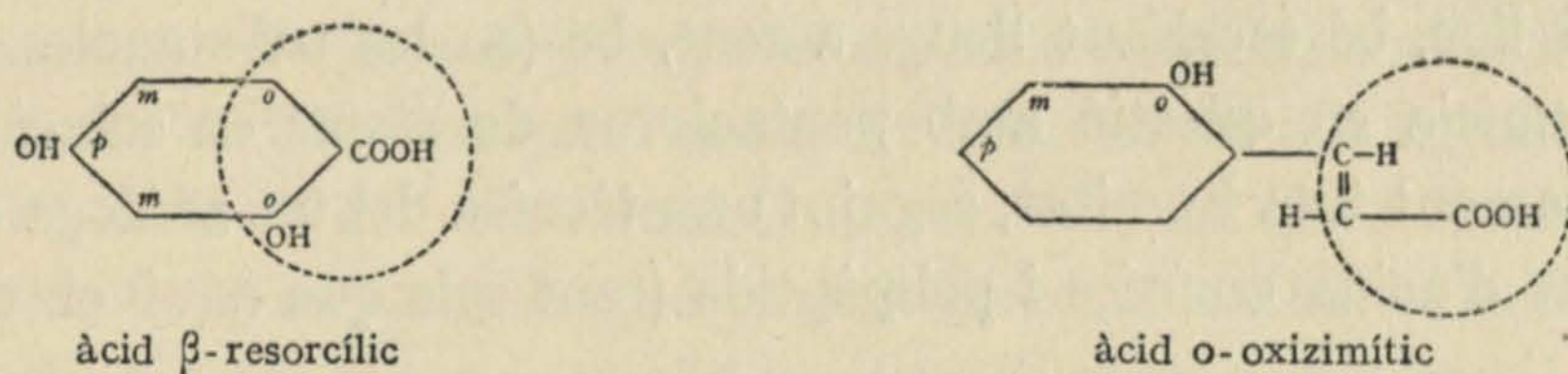
Això s'obté fent reaccionar èter metílic de l'àcid monoclorcarbònic sobre l'àcid fenolcarbònic en solució aquosa alcalina i en fred (Fischer).

D'aquesta manera se saturen fàcilment els grups fenòlics, siguin en el nombre que siguin; però aquells que es troben al costat del carboxil, és a dir, en posició *orto* respecte d'aquest, se saturen difícilment en uns casos (àcid orselínic i pirogal·lol-carbònic, en què tant sols se consegueix davant d'excès d'èter metílic d'àcid monoclorcarbònic en solució aquosa-alcalina) i en altres casos no s'arriba a conseguir totalment (àcid  $\beta$  resorcílic). En aquests casos se consegueix lo volgut fent reaccionar l'èter metílic de l'àcid monoclorcarbònic sobre l'àcid fenolcarbònic de què es tracti en solució en una



substància indiferent com el benzol i en presència de dimetilnilina (Hofman); algunes vegades amb aquest procediment resulten altres productes probablement anhídrids, però se poden destruir de la solució acetònica amb el bicarbonat, sense que en pateixin els grups carbometoxílics.

Una observació molt notable és que la posició *orto* del grup fenòlic, és a dir, la seva situació prop de l'àrea del carboxil esbossa el seu paper de base; però que quan el carboxil no és *directament* lligat a l'anell benzòlic, no hi hagi res del que hem dit respecte als oxhidrils en posició *orto*, observació que escau per complert amb ço que's podria dependre de l'estereoquímia:

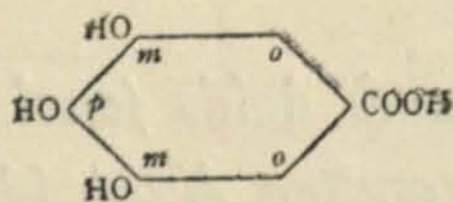


Amb aquesta tècnica es pot dir que s'ha conseguit preparar els compostos carbometoxílics de tots els àcids fenolcarbònics.

Es molt convenient poder preparar àcids fenolcarbònics amb els seus grups saturats, però *no tots*, sinó tant sols un, o dos, etc.

Això es consegueix molt bé fent reaccionar l'àcid fenolcarbònic amb una molècula de l'èter esmentat; llavors tant sols un grup fenòlic és saturat; quin d'ells és el saturat? En l'àcid o. p. dioxibenzòic, resulta primer saturat l'hidroxil en posició *para*, de manera que si hem calculat bé, al afegir-li tant sols una molècula, podem obtenir l'àcid p. monocarbometoxidioxibenzoic pur.

En l'àcid gàl·lic el primer hidroxil saturat és el *meta*



En l'àcid floroglucincarbònic el primer hidroxil saturat és el *para* versemblablement.

Per *destapar* els grups fenòlics, és a dir, per alliberar-los del radical carbometoxílic, basta tractar-los per un àlcali en excés en solució aquosa i en fred.

També al deslliurar els hidroxils tenim un medi d'obtenir àcids fenolcarbònics parcialment carbometoxilats, fent que la quantitat d'àlcali afegida pugui saturar tant



sols part dels radicals carbometoxílics, i llavors els primers hidroxils que queden lliures acostumen a ésser els *para*.

Aquests àcids fenolcarbònics amb alguns dels séus hidroxils protegits o tapats tenen una altra aplicació: fent obrar sobre d'ells el diazometàn poden metilisar-se tots els hidroxils i el carboxil; i després, alliberant els hidroxils protegits, produir un àcid fenolcarbònic *parcialment* metililat.

Per últim, els àcids fenolcarbònics, amb tots els séus hidroxils protegits pel radical carbometoxílic, tenen una aplicació de grossa valua, puix pot preparar-se amb ells el clorit respectiu, producte preciós per a la síntesi.

S'obté aquest clorit per l'acció del pentaclorur de fòsfor sobre l'àcid de què es tracti; la reacció té lloc, bé escalfant lleugerament, bé (en les substancies més delicades) agitant la substancia en qüestió amb pentaclorur de fòsfor en solució clorofòrmica, excloent rigorosament tota humitat, seguint una tècnica del tot anàloga a la de la preparació de clorits d'àcids amínics i polipèptids (tant sols que aquí el disolvent és el clorur d'acetil).

Aquest clorit pot preparar-se fàcilment i obtenir-se cristal·lilat; en canvi, si féssim servir l'àcid fenolcarbònic amb hidroxils lliures, molts d'aquests hidroxils es clorurarien i es malmetria la operació; tan sols tres substancies no s'han pogut obtenir cristal·lilades: l'àcid tricarbometoxifloroglucincarbònic, l'àcid carbometoxisalicílic i l'àcid carbometoxifloretnic; resulten oliosos, però poden aillar-se per destil·lació en el buit.

Ja ho havem dit: aquests clorits són un preciós material de síntesi; s'han utilitat:

1.<sup>er</sup> Per obtenir-ne èters amb un alcohol, i, després de saponificar-lo amb un àlcali, obtenir l'èter de l'àcid fenolcarbònic corresponent.

2.<sup>on</sup> En solució aquoso-alcalina es lliguen al grup amínic dels àcids amínics (desprenent-se ClH), essent aquests en forma d'èter; per saponificació poden obtenir-se els derivats fenolcarbònics dels àcids amínics, com per exemple l'àcid p. oxihipúric.

3.<sup>er</sup> Obrant sobre'l benzol en presencia del clorur alumínic formen oxiderivats asimètrics del benzofenón.

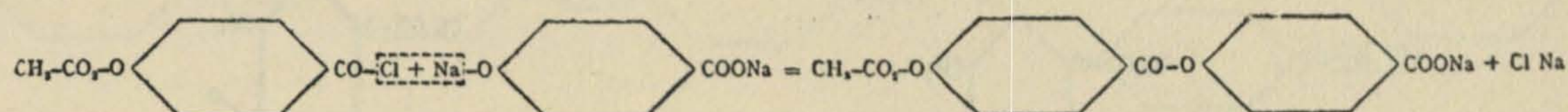
4.<sup>rt</sup> Aquests clorits, en contacte amb àcids fenolcarbònics lliures, es combinen; i després d'alliberar els hidroxils tapats resulten didèpsids. Formant llavors el clorit del didèpsid amb hidroxils protegits i combinant-lo amb àcid fenolcarbònic, resulta un tri-dèpsid; i un tetradèpsid, etc.

#### OBTENCIÓ DELS DIDÈPSIDS

Poden obtenir-se amb tècniques diferents segons l'àcid fenolcarbònic de què es tracti; així, per formar el didèpsid de l'àcid p.-oxibenzòic, se fa actuar el clorit de l'àcid car-



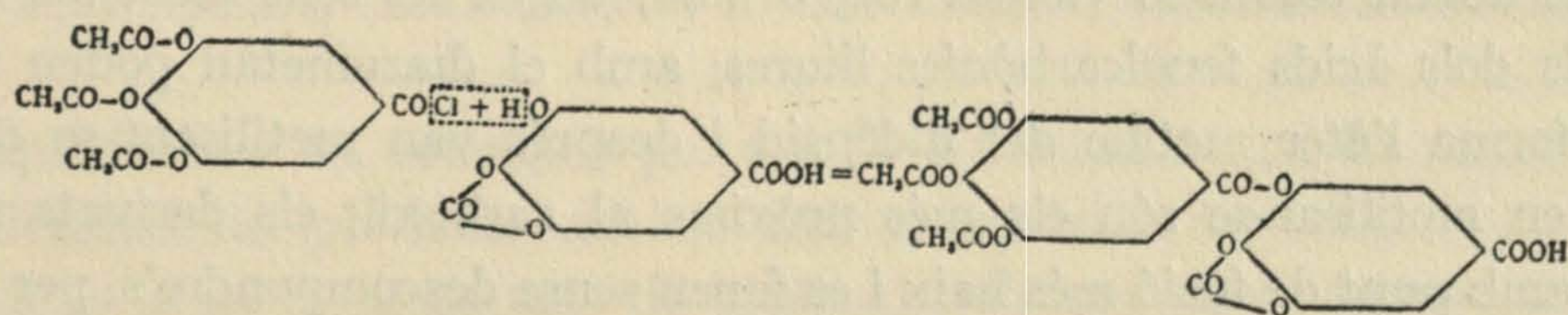
bometoxi-p.-oxibenzòic sobre una molècula d'àcid p. oxibenzòic en solució alcalina aquosa i en fred.



Però els clorits de molts àcids carbometoxifenolcarbònics són sòlids i per tant obren molt lentament; per a obviar aquest inconvenient fa servir la solució en acetona; procedeix així: disolt l'àcid fenolcarbònic que volem acoblar en la quantitat d'àlcali corresponent a una molècula o dues vegades aqueixa quantitat; afegeix quelcom d'acetona i refreda fortament la barreja; llavors, de mica en mica, i agitant continuament, afegeix una altra molècula d'àlcali, o dues, i una molècula del clorit de l'àcid carbometoxifenolcarbònic disolta en acetona complertament anhidra; la unió se fa molt ràpidament; en lloc de l'àlcali, pot fer-se servir també la dimetilnilina com a base i llavors l'acoblament pot fer-se excloent l'aigua per complert; pot utilitzar-se el benzol com a disolvent.

Aquest procediment general també pot aplicar-se a la unió d'àcids fenolcarbònics diferents i llavors resulta un dèpsid mixte.

Quan l'àcid fenolcarbònic té un sol grup fenòlic, la reacció segueix molt bé el seu curs; però quan té varis grups fenòlics, llavors poden resultar productes complicats, puix tots els grups són aptes a reaccionar; en aquest cas, la dificultat es venç per complert servint-se de l'àcid fenolcarbònic parcialment carbometoxilissat; així, per preparar un dèpsid de l'àcid gál·lic es fa reaccionar el clorit de l'àcid tricarbometoxigál·lic amb l'àcid dicarbometoxigál·lic; i encara és preferible, en comptes d'aquest, l'àcid carbonilgál·lic (que tapa igualment els dos hidroxils que han de quedar lliures).

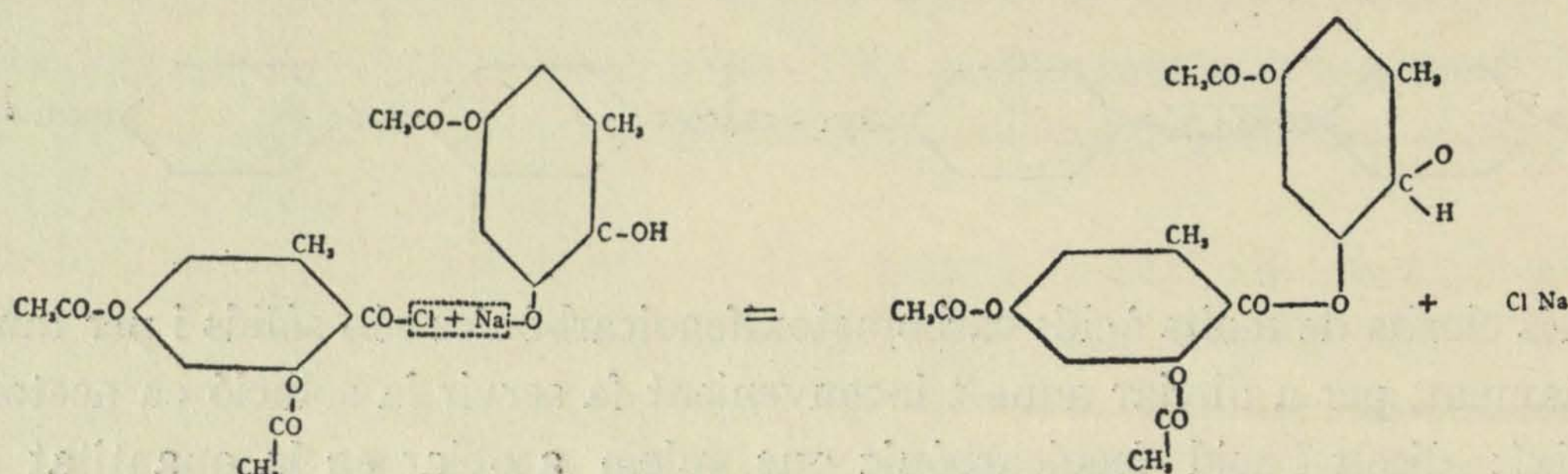


Quan se vol fer un acoblament d'un clorit d'un àcid carbometoxifenolcarbònic amb un hidroxil en situació *orto* d'un àcid fenolcarbònic en solució alcalina, s'ensopega amb grans dificultats que de vegades fan impossible la obtenció del producte.

Fischer resol aquesta dificultat fent servir, en comptes de l'àcid fenolcarbònic, l'aldehid corresponent.



Així, per a obtenir l'àcid orto-diorselínic, fa reaccionar el clorit de l'àcid dicarbometoxiorselínic amb aldehyd para-monocarbometoxiorselínic en solució alcalina



i després converteix l'aldehyd en l'àcid corresponent oxidant-lo amb el permanganat.

Els derivats carbometoxilics dels didèpsids són generalment substancies cristal·lines; en canvi, l'àcid digàl·lic per ara no s'ha conseguit obtenir-lo cristal·lisat; la quantitat que se'n obté s'acosta molt a la calculada teòricament.

#### ALLIBERACIÓ DELS HIDROXILS PROTEGITS

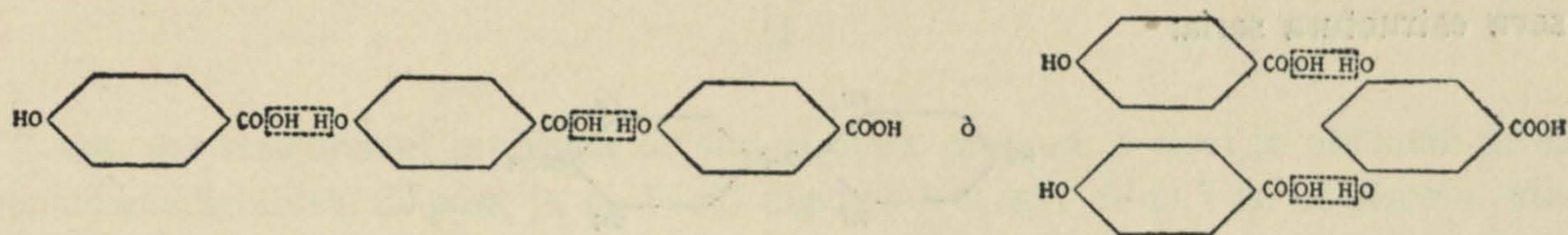
Un cop preparat el didèpsid d'àcid carbometoxiifenolcarbònic, s'alliberen els hidroxils amb un àlcali i resulta el didèpsid de l'àcid fenolcarbònic corresponent; la tècnica és aquesta: se disol el compost en solució n. alcalina en quantitat tal que saturi el carboxil i quedin dues molècules d'àlcali per cada radical carbometoxilic; la reacció es fa a 20° i s'acaba al cap de mitja hora o tres quarts generalment; també pot fer-se amb amoníac; llavors el producte secundari resultant és l'uretà.

Els didèpsids coneguts fins ara són cristal·lins, difícilment solubles en aigua freda, se fonen descomposant-se, tenen reacció àcida i es disolen en el bicarbonat; amb el clorur fèrric donen coloració violeta roig o blau, degut als seus hidroxils lliures i que recorden els dels àcids fenolcarbònics lliures; amb el diazometàn poden metilisar-se; primer se forma l'èter metílic del didèpsid i després van metilisant-se els hidroxils; els últims en metilisar-se són els més pròxims al carboxil; els derivats metílics són cristal·lins amb punt de fusió més baix i es fonen sense descompondre's, per la qual cosa poden servir admirablement per caracterisar-lo.

#### ALTRES POLIDÈPSIDS

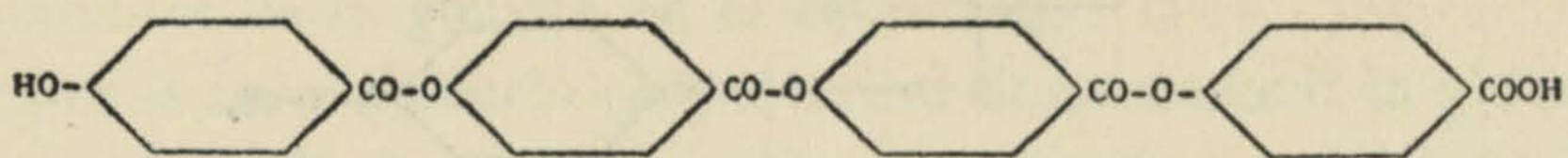
Ja havem dit que és fàcil clorurar un didèpsid i acoblar-lo amb un àcid fenolcarbònic donant lloc a un tridèpsid; aquests poden ésser amb molècules arrengherades o bifurcades:





Els tridèpsids són gairebé insolubles en l'aigua i majoria de disolvents; amb el clorur fèrric donen coloracions semblants a l'àcid p.-oxibenzoïc.

Fent actuar el clorit carbometoxi-oxibenzoil-p.-oxibenzoïc sobre l'àcid p.-oxibenzoil-p.-oxibenzoïc en solució alcalina, resulta un tetradèpsid: l'àcid tri-p.-oxibenzoil-p.-oxibenzoïc



La preparació d'aquests cossos va resultant ja molt difícil donada la poca solubilitat i poca aptitud de reaccionar dels components; tot i això s'ha pogut obtenir cristal·lisats aquest tetradèpsid i l'àcid vanilloil-di-para-oxibenzoil-para-oxibenzoïc.

Fins ara no s'ha conseguit formar polidèpsids de més membres que quatre; però Fischer no ha insistit en sa preparació perquè les grans dificultats tècniques no anaven compensades per cap interès científic especial.

#### SUBSTANCIES DEL LIQUEN

En els líquens tenim una font natural de dèpsids; contenen àcid lecanòric, derivat anhidre de l'àcid orselínic (Schwenderer) i l'àcid evèrnic, anhidre mixte d'àcid evèrnic i orselínic.

També aquí Fischer ha conseguit preparar-lo sintèticament, i ha pogut demostrar després la identitat del producte sintètic amb el natural.

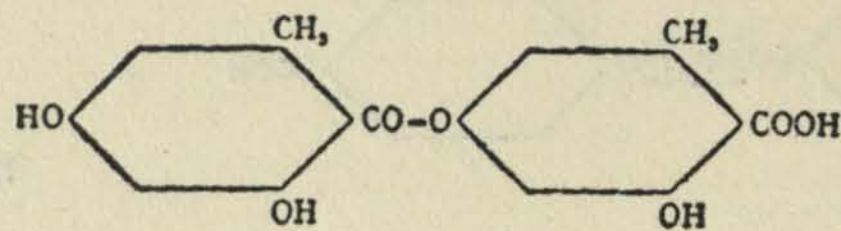
La tècnica és la de la preparació de didèpsids: obtenir clorit dicarbometoxi-orselinoilic, acoblar-lo amb una molècula d'àcid orselínic en solució acetònica-aquoso-alcalina a  $-15^{\circ}$ ; i separant després els radicals carbometoxílics amb lleixiu de sosa normal en excés durant dues hores a  $20^{\circ}$ .

La identitat d'aquest producte sintètic i del natural va poder-se fer a més amb els preparats metilisats d'un i altre, que tenen un punt de fusió ben conegut.

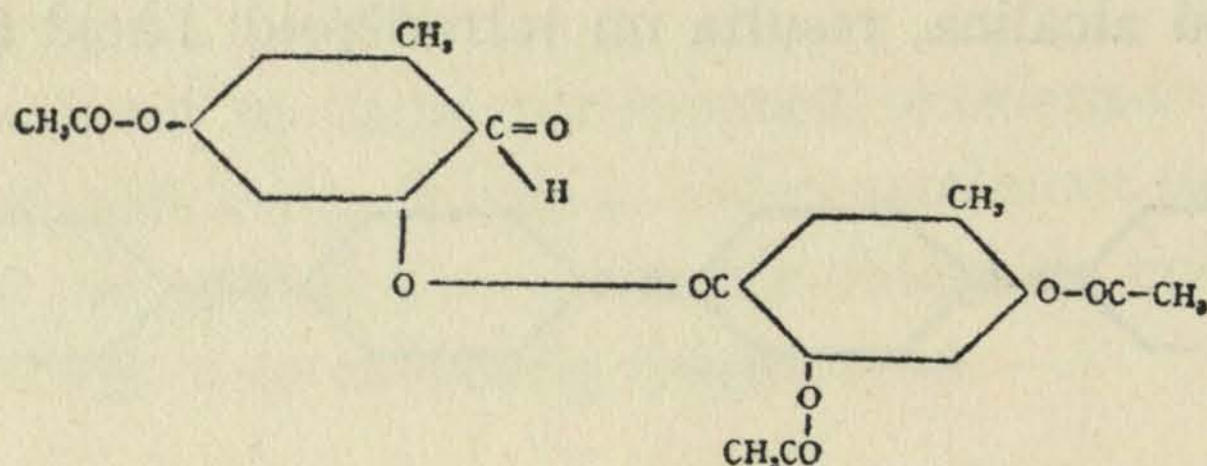
La síntesi demostrà, a més, que la unió de les dues molècules era en situació *para*;



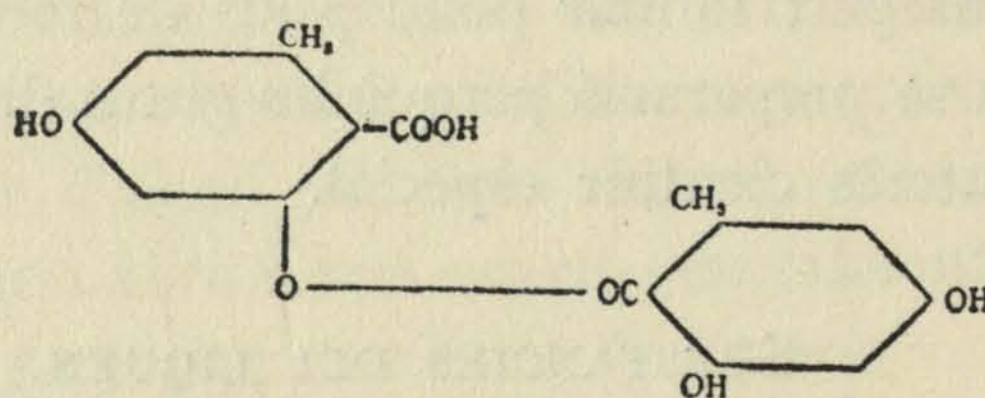
ho feia sospitar la coloració francament púrpura que donava amb el clorur fèrric; la seva estructura seria:



Però la seguretat l'obtingué conseguint sintetisar l'àcid orselínic *orto*, tractant l'aldehid de l'àcid para-monocarbometoxi-orselínic amb clorit dicarbometoxiorselínic, l'estructura única possible del qual és:

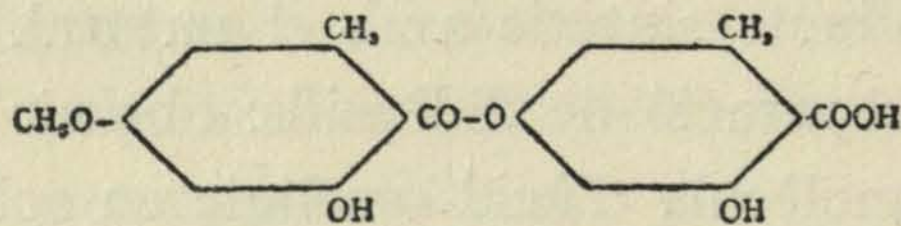


i que, oxidant-lo amb permanganat potàsic i per saponificació amb amoníac diluït, resulta l'àcid orto-diorselínic



que té propietats completament diferents de l'àcid lecanòric, i en especial amb el clorur fèrric dóna una coloració morena-rogenca.

Per fi, Fischer mateix, amb el seu fill, ha identificat l'àcid evèrnic amb el p. mono-metillecanòric.



En resum, tot això ressenyat fins ara és la solució del problema previ — *formació d'àcid digal·lic* — de la manera més general i per tant amb derivacions pràctiques possibles de problemes de síntesi els més variats, com els estudis de les substàncies del líquen, la formació de polipèptids amb tirosina (el qual grup fenòlic cal protegir), etc.



II

Ara, per resoldrer el problema de síntesi que's proposa, o sigui la obtenció de la pentadigaloilglucosa, disposa ja de l'àcid digàl·lic i el séu clorit i de la glucosa. Mes es presenta un l'altre problema: enganxar aquests elements.

De primer Fischer va intentar-ho, no amb l'àcid digàl·lic, sinó amb el clorit de l'àcid gàl·lic, convenientment carbometoxilist; les tècniques conegudes no eren utilisables perquè malmetien els radicals carbometoxílics. Per això, va idear una tècnica amb la qual es consegueix l'acoblament amb facilitat; consisteix en l'acoblament del clorit de l'àcid tricarbometoxigàl·lic amb el sucre sota l'acció d'una base terciària (la quinolina) en solució clorofòrmica per complert anhidra; tant sols és un punt difícil la poca solubilitat de la glucosa en el cloroform.

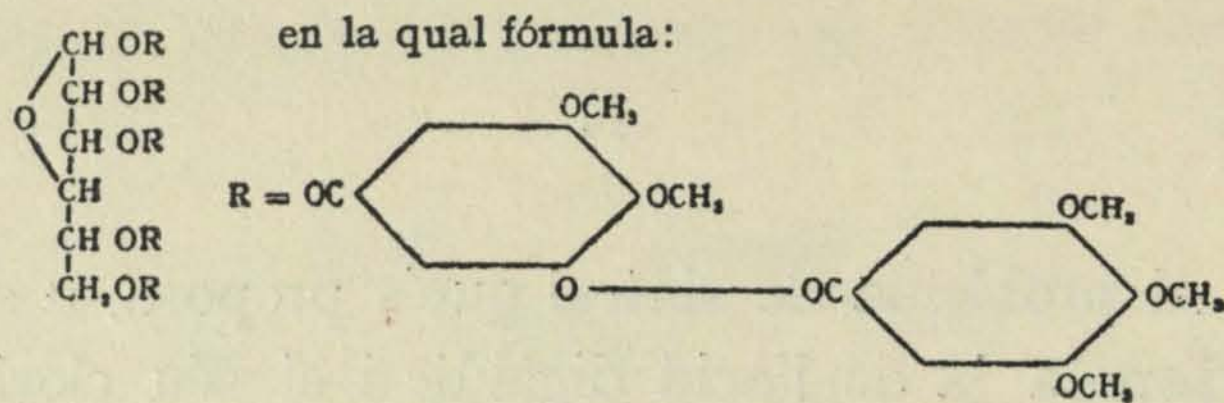
Per a conseguir la seva disolució cal pulverisar finíssimament la glucosa i ajuntar-la al cloroform que té en disolució la quinolina i un excés de clorit de l'àcid tricarbometoxigàl·lic i remenar la barreja durant 24 hores; un cop aconseguida la solució i combinació, se precipita el producte format amb l'alcool metílic.

El producte és una pols sense color, amorfe; és la penta-tricarbometoxigaloil-glucosa; agitant aquest producte amb àlcali en excés en solució aquoso-acetònica a la temperatura ordinària s'obté la pentagaloilglucosa, que té una semblança sorprenent amb el taní; tant sols se'n distingeix pel séu poder rotatiu a la llum i per la proporció d'àcid gàl·lic que dona per hidrolisi (5 a 1 en comptes de 10 a 1); de totes maneres, és molt difícil, determinant el percentatge de carbó i hidrogen, conèixer si es tracta de penta o tetragaloilglucosa; no obstant, Fischer creu més verosímil que es tracti de pentagaloilglucosa, perquè, combinant, servint-se de la mateixa tècnica l'àcid benzòic, salicílic, etc., amb la glucosa, obté productes on les quantitats de carboni i hidrogen en el compost *tetra* i *penta* es troben per sobre dels errors de percentatge i en ells ha vist formar-se el *pentacompost* corresponent.

Per altra banda, ha conseguit sintetisar la penta (pentametil-m.-digaloil) glucosa, seguint la mateixa tècnica; aquest producte era extraordinàriament semblant al metil-taní; especialment preparant-lo amb  $\beta$ -glucosa; el poder rotatiu a la llum en solució en tetraclorur d'acetilèn era la mateixa.

El metil-taní s'obté *metilisant* el taní amb el diazometàn; aquest producte és indiferent als àlcalis, la qual cosa demostra que no té hidroxils ni carboxils lliures; amb l'hidrolisi dona glucosa, àcid trimetilgàl·lic i àcid *meta-para*-dimetilgàl·lic; així, la seva fórmula, fonamentalment, té d'ésser:





Això és un altre argument que ens fa veure que el taní *sense* metilisar és la pentadigaloilglucosa.

De totes maneres, els assaigs que ha fet Fischer fins ara per combinar l'àcid digàl·lic a la glucosa i construir la pentadigaloilglucosa no han donat cap resultat definitiu; en primer lloc, ell volia reunir les dues molècules d'àcid gàl·lic en posició *para*, combinant el clorit de l'àcid tricarbomet o xigàl·lic amb l'àcid 3,5 dicarbometoxigàl·lic; i després s'adonà de què, en realitat, el producte semblava més aviat el *meta* compost, puix, metilisant-lo, donava l'èter metílic de l'àcid pentametil-*meta*-digàl·lic (punt de fusió 128°); la seva unió amb la glucosa tampoc ha pogut aconseguir-la d'una manera neta.

Així, veiem que aquest problema de la composició del taní no és resolt per complet; d'una banda, no està exclosa la possibilitat de que sigui una barreja de cossos de fórmula afí, com pentadigaloilglucosa amb tetradigaloilmonogaloilglucosa, etc.; també hi cap la possibilitat de què no sigui en realitat el sucre glucosa el component, sinó un polisacàrid; i, per fi, hi caben diferències en els diferents tanins; però les línies principals de la hipòtesi han quedat dibuixades definitivament.

### III

Per altra banda, el procediment utilitzat per fer la pentagaloilglucosa és d'una aplicació molt general i per ell podem reunir innombrables àcids fenolcarbònics a la glucosa, en forma d'èter.

Així obtingué la penta (p. oxibenzoil)-glucosa, la pentasalicilo-glucosa, la penta-(pirogaloilcarboil)glucosa (isòmera de la pentagaloil-glucosa).

Per altra banda, i també amb igual tècnica, ha conseguit reunir els àcids fenolcarbònics amb glucòsids, i així ha obtingut el tetragaloil- $\alpha$ -metilglucòsid; i, per últim, també ha fet servir la glicerina com a base, combinant-la amb l'àcid gàl·lic.

Amb el mateix procediment ha sintetisat en excel·lents condicions la pentabenzoilglucosa, la pentaacetilmannosa, etc.

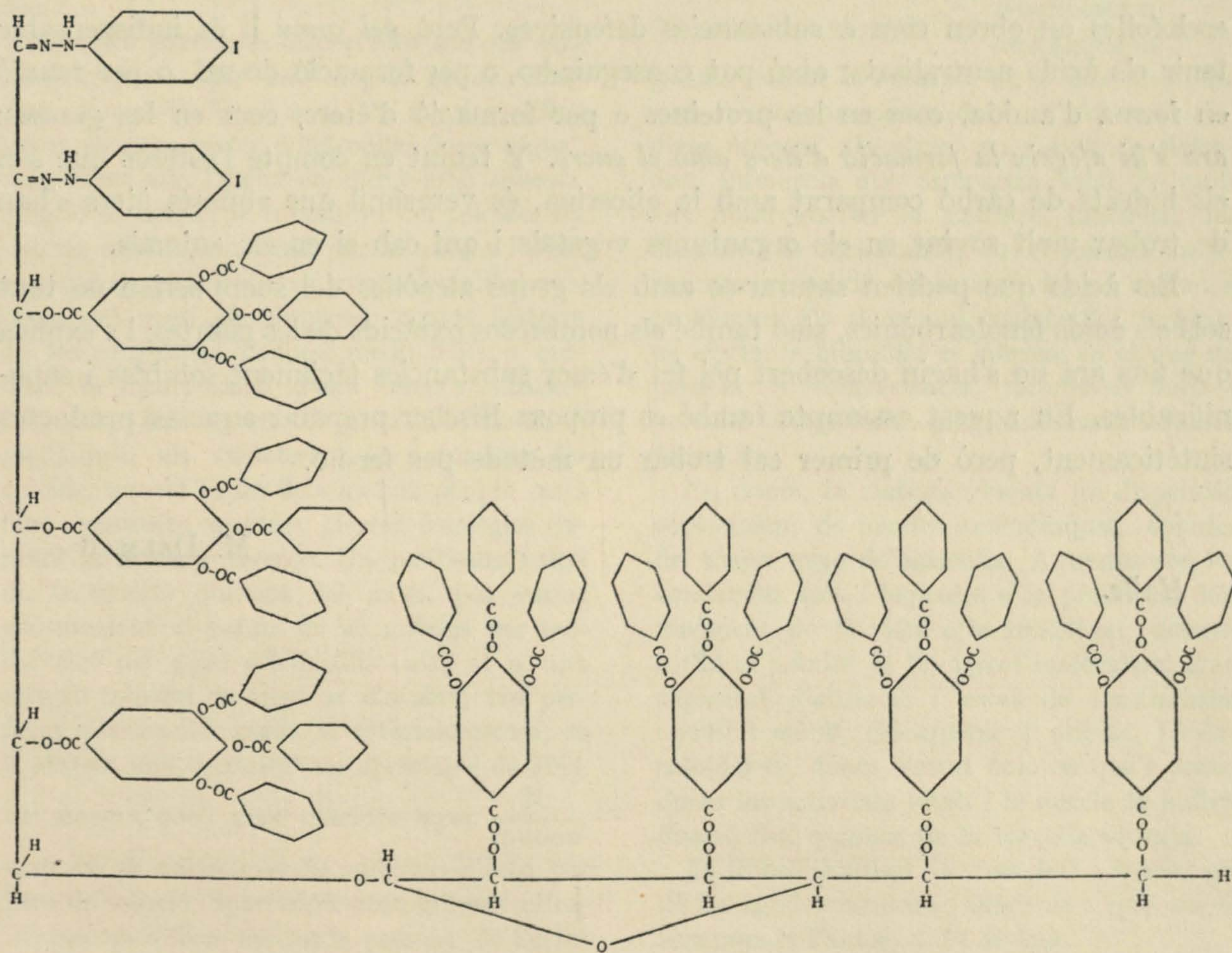
Per últim, se proposa acilisar parcialment els sucres, és a dir, formar combinacions dels àcids esmentats amb els grups alcoòlics de la glucosa, però deixant-ne algú de lliure; això no pot aconseguir-se afegint poca quantitat del cloit de l'àcid corresponent,



puix la glucosa és tant difícilment soluble en el cloroform que les quantitats disoltes se troben sempre en presència d'un excés del clorit i s'acilisen totalment; aquesta dificultat no's pot sortejar directament i per això busca resòldre-la en un altre sentit: tapant algú dels hidroxils amb un grup que després pugui desprendre's fàcilment; ho ha intentat amb l'aceton-derivat dels alcools polivalents, especialment amb l'aceton-glicerina que volia combinar amb el benzoilclorit en solució alcalina i obtenir un derivat monobenzoilísat; però no va aconseguir-ho; anuncia que ara està assajant de fer-ho amb absència de l'aigua, segons la tècnica aquí donada.

IV

Dedica després un capítol a ressenyar cossos de molècula gegant que ha pogut formar seguint aquesta tècnica; ha conseguit sintetisar la hepta(tribenzoil-galoil)para-iod-fenilmaltosazona, el pes molecular de la qual és 4.021 i sa fòrmula la següent:





Es la substancia de composició coneguda de més gros pes molecular i pot ésser preparada per complert per síntesi; és de molècula més grossa que el polipèptid més gros: l-leucil-triglicil-l-leucil-triglicil-l-leucil-octaglicil-glicina (Fischer), i possiblement que la majoria de proteïnes naturals.

La utilitat científica d'aquests cossos de tan grossa molècula preparats per síntesi rau en què la magnitud molecular pot ésser determinada exactament, puix en aquests cossos fins les donades de cristal·lització són equívocues quan poden obtenir-se.

V

Per últim, Fischer parla de la transcendència d'aquests estudis per a la biologia.

Efectivament, Fischer senyala un fet nou, capital per a la fisiologia vegetal: *el sucre pot ésser utilitzat per les plantes per formar èters de la mateixa manera que fa amb la glicerina i els alcools monovalents*. L'organisme tant sols necessita els àcids lliures en llocs i moments determinats, com en l'estómac dels animals o en els fruits verds, o en les esclofolles on obren com a substancies defensives. Però *pel comú* li és indispensable tenir els àcids neutralisats; aixó pot conseguir-ho, o per formació de sal, o per reunió en forma d'amida, com en les proteïnes o per formació d'èters, com en les grasses; *ara s'hi afegeix la formació d'èters amb el sucre*. Y tenint en compte l'estesos que són els hidrats de carbó comparat amb la glicerina, és verosímil que aquests èters s'han de trobar molt sovint en els organismes vegetals i quí sab si en els animals.

Els àcids que podrien saturar-se amb els grups alcoòlics del sucre serien no tant sols els àcids fenolcarbònics, sinó també els nombrosos oxiàcids de les plantes; i s'explica que fins ara no s'hagin descobert pel fet d'ésser substancies fàcilment solubles i saponificables. En aquest assumpte també es proposa Fischer preparar aquests productes sintèticament, però de primer cal trobar un mètode per fer-ho.

M. DALMAU

*Halle.*