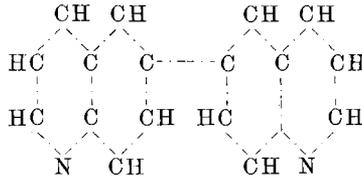


beiden Basen als verschieden auffassen, obwohl sie in manchen Eigenschaften, wie im Schmelzpunkt und in ihren Disulfosäuren, Uebereinstimmung zeigen; auch in ihrer äusseren Krystallform sind sich die Basen sehr ähnlich. Die Verschiedenheit war übrigens vorauszusehen, da der neuen Base die Constitution



zukommt; sie wäre wohl als Dichinolin ( $B_4B_4$ ) zu bezeichnen.<sup>1)</sup> Dagegen entsteht Weidel's Dichinolin, der ganz analogen Entstehung eines Dipyridins aus Pyridin bei Einwirkung von Natrium entsprechend, sehr wahrscheinlich unter Wasserstoffaustritt aus dem Pyridinring des Dichinolins.

Die Oxydation des Dichinolin-diäthyljodids mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung verläuft beim Erwärmen auf dem Wasserbade leicht und es entsteht dabei ein eigenthümlicher, roth gefärbter Körper, welcher die Eigenschaften einer Säure besitzt; die nähere Untersuchung dieses Oxydationsverlaufes möchte ich mir noch vorbehalten.

#### 428. C. Etti: Ueber das Verhalten von Tannin und Eichenrindegerbsäure gegen verschiedene Reagenzien.

(Eingegangen am 4. August.)

Während Tannin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter gewöhnlichem Luftdrucke, wie schon längst bekannt, Wasser aufnimmt und die theoretisch berechnete Menge Gallussäure liefert, giebt die Eichenrindegerbsäure mit demselben Reagenz, unter denselben Verhältnissen behandelt, Wasser ab, liefert ein Anhydrid und keine Spur Gallussäure. Diejenigen, welche den letztgenannten Gerbstoff unter den Händen halten, bestätigen diese Thatsache, welcher auch keine der Beobachtungen, die Hr. Böttinger in dieser Hinsicht veröffentlichte, widerspricht.

<sup>1)</sup> Will man die Benennung Dichinolin für das Polymere des Chinolins bei behalten, so müssten wohl die Basen  $(C_9H_6N)_2$  als Dichinolyline bezeichnet werden.

Wässrige Lösungen von Aetzkalkalien bringen bei beiden Substanzen den nämlichen Effekt hervor, wie die Säure, nur ist das hier auftretende Anhydrid anderer Natur.

Nach meinen Versuchen erhält man, wenn Eichenrindegerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure im Rohre, also unter Druck, längere Zeit bei 130—140° erhitzt wird, eine kleine Menge von Gallussäure, etwa 1½ pCt., neben grossen Quantitäten von unterschiedlichen, amorphen, braunrothen Anhydriden.

Während Tannin, bis zu 200° getrocknet, weder Wasser verliert, noch überhaupt im geringsten verändert wird, verliert die anhydridfreie Eichenrindegerbsäure, welche Bleiacetat rein gelb fällt, bei 130—140° eine constante Menge Wasser. Es entsteht das erste Anhydrid, das durch Bleiacetat rothbraun gefällt wird.

Während Tannin Acetylprodukte bildet, welche das Tannin in nichtverändertem Zustande gebunden enthalten, wird von der eminent leicht Wasser abgebenden Eichenrindegerbsäure beim Kochen mit dem begierig wasserentziehenden Essigsäureanhydrid zuerst Wasser abgespalten; es bilden sich verschiedene Anhydride, welche im weiteren Verlaufe acetylirt werden, wodurch ein durch Bleiacetat braunroth fällbares Gemenge ungleich zusammengesetzter, amorpher Acetylverbindungen entsteht, aus dem, einheitliche Körper zu gewinnen, nicht möglich ist. Den Beweis hierfür liefern mit denselben ausgeführte Analysen, deren Zahlen zu Formeln führen, die keine Aufklärung bieten, da sie das Aussehen haben, wie die von Hrn. C. Böttinger aufgestellten, mit Bruchtheilen versehenen Formeln für acetylirte »Rothe« aus verschiedenem Gerbmateriale (diese Berichte XVII, 1127 u. f.).

Aus dem zuletzt Gesagten geht unzweifelhaft hervor, dass Acetylverbindungen, in denen die Eichenrindegerbsäure noch als solche, d. h. nicht verändert, an  $C_2H_3O$  gebunden enthalten ist, gar nicht darzustellen sind, sowie, dass die Acetylierung in diesem Falle zur sicheren Bestimmung der Anzahl der vorhandenen Phenolhydroxyle in den Anhydriden nicht verwendet werden kann.

Während nach dem Kochen des Tannins mit wässrigem Ammoniak in einer Wasserstoffatmosphäre, um die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft abzuhalten, und nach dem Erkalten Gallamid<sup>1)</sup>,  $C_6H_2(OH)_3CONH_2$ , und übersaures gallussaures Ammoniak in nahezu theoretisch berechneter Menge und in sehr schönen Krystallen ausgebildet sich vorfinden, entsteht aus der Eichenrindegerbsäure unter denselben Bedingungen nach dem Uebersättigen mit einer Säure ein

<sup>1)</sup> Knop, Jahresb. d. Ch. 1852 u. 1854. Schiff, H., diese Berichte XV, 2591 b.



als die soeben angeführte. Diese unterscheidet sich von ihren isomeren durch den Inhalt von fünf Phenolhydroxylen und einer Carboxylgruppe und sie giebt sich als diejenige zu erkennen, welche schon vor längerer Zeit Hugo Schiff<sup>1)</sup> sich auf sehr beachtenswerthe und triftige Beweise stützend, für Tannin als zurecht bestehend erklärte. Derselbe stellte nämlich durch Versuche fest, dass keine Acetylverbindung des Tannins mit mehr Acetylgruppen existirt, als das Pentacetyltannin besitzt, und zeigte ferner unter Berücksichtigung der in grosser Anzahl beschriebenen und analysirten Tanninmetallverbindungen, dass das Tannin nur eine Carboxylgruppe besitzen kann.

Das, was oben über das Verhalten der Eichenrindegerbsäure erwähnt wurde, ist zum Theil entnommen einer in dem 1. u. 4. Bande der Monatshefte für Chemie von mir veröffentlichten Untersuchung über zwei in ihrer Zusammensetzung verschiedene, in ihrem Verhalten vollständig übereinstimmende Eichenrindegerbsäuren, ausgenommen, dass die eine mit der Zusammensetzung  $C_{17}H_{16}O_9$ , aus der Rinde von *Quercus Robur* bereitet, Eisenchlorid tiefblau und die andere mit der Zusammensetzung  $C_{20}H_{20}O_9$ , aus der Rinde der in Ungarn vorkommenden Weisseiche, *Quercus pubescens*<sup>2)</sup>, bereitet, Eisenchlorid grasgrün färbt und fällt. Die dort angeführten Gründe, welche zwingend sind, die genannten Eichenrindegerbsäuren als Derivate eines Isomeren des Tannins, einer Ketonsäure der Gallussäure,  $C_6H_2(OH)_3COC_6H(OH)_3COOH$ , anzusprechen, will ich hier nicht wiederholen, sondern verweise die sich dafür Interessirenden auf meine Berichte in der oben citirten Zeitschrift.

Das Referat in diesen Berichten XVI, 2304, giebt Anlass, schliesslich darauf aufmerksam zu machen, dass die Gerbsäuren der Eichenrinde, wie auch das Tannin, am allerwenigsten verdienen, aufgefasst

zu werden als Digallussäuren = 
$$\begin{array}{c} C_6H(OH)_3COOH \\ \vdots \\ C_6H(OH)_3COOH \end{array} = C_{14}H_{10}O_{10}.$$

Wien, den 28. Juli 1884.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 170, 43 und 175, 165.

<sup>2)</sup> Hr. Director W. Eitner, dem ich die Lieferung der zur Untersuchung nothwendigen Eichenrinden verdanke, theilte deren Abstammung nachträglich in dem von ihm redigirten Fachblatte »Der Gerber« IX, 230, mit.