

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 35. Lfrg. (Naphtalin-
gruppe.) Breslau 1889.
134. Roscoe, H. E. und Schorlemmer, C. Ausführliches Lehrbuch der
Chemie. IV. Bd. 4. Abthlg. Braunschweig 1889.
622. Peckolt, Theodoro e Gustavo. Historia das plantas medicinaes e
uteis do Brazil. I und II. Rio de Janeiro 1888, 1889.
623. Brunner, Henry. Analyse chimique qualitative. Lausanne, Paris
1889.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

486. C. Böttinger: Ueber Benzoyltannin.

(Eingegangen am 17. October.)

Vor etwas über 5 Jahren theilte ich in diesen Berichten¹⁾ Erfahrungen mit, welche ich gesammelt habe gelegentlich der Acetylirung der Gallussäure, des Tannins und solcher natürlich vorkommender Gerbstoffe, welche durch Brom²⁾ nicht aus der wässerigen Lösung gefällt werden. Selbstverständlich lassen sich nach demselben Verfahren auch die Gerbstoffe (ebenso die Farbstoffe des Blau- resp. Gelbholzes) acetyliren, deren wässrige Lösung mit Brom einen Niederschlag erzeugt, hierbei unterlaufen aber leicht Gemische. Später hat Hr. E. Baumann³⁾ eine Methode über die Benzoylirung in Wasser gelöster hydroxylhaltiger Körper veröffentlicht und nachher noch in Gemeinschaft mit L. v. Udránsky⁴⁾ Benzoylchlorid als Reagens auf die Hydroxylgruppe empfohlen.

Es lag nahe diese Methode auf das Tannin und die natürlichen Gerbstoffe zu übertragen. Da dies von Seiten des Hrn. Baumann nicht geschehen ist, so möchte ich in folgenden Zeilen meine Er-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1503.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 366; 246, 124.

³⁾ Diese Berichte XIX, 3218.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 2744.

fahrungen über die Benzoylirung des Tannins mittheilen, wozu ich bemerke, dass ähnliche auch für sämtliche, mir zugängliche, natürliche Gerbstoffe gelten; doch unterscheidet sich das Benzoyltannin von den entsprechenden Verbindungen der natürlichen Gerbstoffe in mancher Hinsicht, so z. B. zeigt es ein anderes Verhalten gegen concentrirte warme Schwefelsäure wie diese, doch glaube ich mich mit der Beschreibung des Ersteren begnügen zu können.

Wird eine mit fünf Cubikcentimeter concentrirter Natronlauge versetzte kalte, verdünnte, wässrige Lösung von 3 g Tannin mit Benzoylchlorid versetzt und umgeschüttelt, so erfolgt Reaction: die Lösung wird zunächst missfarbig, dunkel, roth, erwärmt sich etwas, lichtet dann ganz auf, während sich aus der nahezu farblosen Flüssigkeit eine weisse schmierige Masse abscheidet, die alsbald zu kleinen schneeweissen Kugeln erstarrt. Diese werden abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Diese Substanz ist jedoch nicht Benzoyltannin, sondern ein Gemenge oder auch lose additionelle Verbindung desselben mit Benzoösäureanhydrid, welches durch Behandeln mit kochendem Wasser, kaltem Alkohol oder Aether zerlegt wird. Ich verwendete Aether, mit welchem ich das lufttrockene Product wiederholt extrahirte. Dasselbe verwandelt sich durch mechanische Bindung von Aether in eine teigige Masse. Der anhaftende Aether wurde durch gelindes Erwärmen des extrahirten Rückstandes verjagt, die Masse mit Wasser übergossen, wodurch sie erstarrte, aufs Filter gebracht, nochmals mit Wasser gewaschen, hiernach getrocknet.

Die Substanz bildet ein körnig krystallinisches, besser sandiges, licht gelb gefärbtes Pulver, welches sich nicht in kochendem Wasser auflöst. Es schmilzt darin zur teigigen Masse, ebenso in kochendem Alkohol, in dem es nahezu unlöslich ist. Wässriges Ammoniak greift den Körper nicht an, verdünnte kalte Natronlauge löst ihn erst nach längerer Berührung, auch kochende verdünnte Natronlauge braucht hierzu Zeit; sonach kann in dem Körper keine freie Carboxylgruppe enthalten sein. Die Substanz bläht beim Erhitzen im Reagensrohr auf, verkohlt und entsendet kratzend erstickend riechende Dämpfe. Wird sie mit Wasser unter Druck erhitzt, so wird sie zunächst teigig, ist bei 150° ganz flüssig, aber selbst nach zweistündigem Erhitzen auf 165° ist nur verhältnissmässig wenig derselben gespalten. In heissem Anilin und Dimethylanilin löst sich der Körper. Wird die Anilinslösung angesäuert, nachher ohne Weiteres mit Aether extrahirt, so hinterlässt dieser schön krystallisirendes Benzanilid. Der in Wasser und in Aether unlösliche Rückstand bildet seinem Verhalten gegenüber verdünnter Natronlauge nach ein Anilinderivat des Tannins. Die angesäuerte Dimethylanilinslösung giebt an Aether nichts ab.

Das Benzoyltannin löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen im Wasserbade auf. Es entweicht gerade noch

wahrnehmbar Schwefligensäure. Wird die Lösung mit Wasser versetzt und hernach ohne Weiteres wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, so nimmt dieser ein Gemisch von Gallussäure und Benzoësäure auf, wie die Behandlung des Verdampfungsrückstandes, der etwas mehr wiegt, wie das angewandte Benzoyltannin, beim Erhitzen für sich, wobei Benzoësäure sublimirt und die rothgelben, Gallussäure charakterisirenden Dämpfe sichtbar werden, oder mit kochendem Wasser zeigt. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich Benzoësäure blättrig ab, das Filtrat giebt mit Natronlauge die bekannte Färbung, mit Höllenstein und Ammoniak die Reduction der Gallussäure. Auch das Tannin löst sich in warmer concentrirter Schwefelsäure. Setzt man zu dieser Lösung Wasser und schüttelt mit Aether aus, so nimmt dieser Gallussäure auf. Die Reaction verläuft glatt. Die von mir aus der Gallussäure gewonnene Digallussäure¹⁾ kann folglich in keiner näheren Beziehung zum Tannin stehen.

Nachschrift.

Benzoyltannin und Phenylhydrazin. Das Benzoyltannin löst sich in warmem Phenylhydrazin unter geringem Schäumen auf, indem es völlig zersetzt wird. Man fügt warmes Wasser zur Lösung, schüttelt um, säuert mit Salzsäure an, giesst die Lösung ab und kocht den abgeschiedenen hellgelben Körper mit Wasser wiederholt aus. Der wässrige gelbe Auszug (I.) scheidet nach dem Erkalten einige Nadeln aus, enthält wesentlich salzsaures Phenylhydrazin, keinen Salmiak. Der in Wasser unlösliche Stoff wird nach dem Trocknen in kochendem Aether gelöst; aus dieser Lösung (II.) fällt ein Körper, der sich in kaltem Aether schwer, in kochender verdünnter Natronlauge löst, in langen farblosen Nadeln krystallisirt, während die Mutterlauge einen zweiten, sie gelb färbenden Körper enthält.

Das Benzoylderivat der Eichenrindegerbsäure löst sich in erwärmtem Phenylhydrazin unter starkem und langdauerndem Schäumen. Wird diese Lösung behandelt, wie vorhin angegeben, so beobachtet man bei I und II genau dasselbe, es bleibt aber ein in Aether unlöslicher, in verdünnter Natronlauge löslicher, braungelber Körper übrig (III.), dessen Gewicht aber nur etwa 40 pCt. von dem des angewendeten Benzoylderivates beträgt, so dass also ein glatter Umtausch von Benzoyl und dem Rest des Phenylhydrazins nicht stattgefunden hat.

Da nun die bromhaltigen Abkömmlinge der Eichenrindegerbsäure mit salzsaurem Hydroxylamin²⁾ reagiren, die echten Gerbstoffe (zum

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1475.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2710.

Unterschied vom Tannin so genannt) von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron ¹⁾ angegriffen werden, so scheint mir das angegebene Resultat Licht in das dunkle Gebiet der Gerbstoffe zu werfen. Nach unseren heutigen Erfahrungen muss in der Eichenrindegerbsäure z. B., eine Ketongruppe oder Phloroglucin in der Ketoform vorkommen. Nach Obigem bleibt nur übrig, anzunehmen: die Eichenrindegerbsäure ist ein Gemisch zweier Körper, von denen der eine wenigstens ein ähnliches Verhalten zeigt, wie Tannin, oder aber, und dies dünkt mir wahrscheinlicher: der in der Eichenrindegerbsäure vorhandene, die Ketongruppe enthaltende Rest ist abspaltbar und reagirt für sich mit Phenylhydrazin. Ich zeigte ja, dass die Gerbsäure des Eichenholzes, welche Brom nicht aus der wässrigen Lösung fällt, ein in Wasser nahezu unlösliches Bromderivat liefert, sobald ihrem Molekül mindestens ein Mal die Gruppe Acetyl einverleibt ist.

Sobald ich Zeit habe, werde ich das Studium der Körper aufnehmen.

Worms, den 19. October 1889.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 366. Schüttelt man beispielsweise den Auszug der Eichenrinde mit Phenylhydrazin, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet beim Stehen einen gelben Körper ab. Wird die Mischung gekocht, so löst sich die Färbung, es entweicht ein gasförmiger Körper. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich ein gelber Stoff in reichlicher Menge aus. Das Eichenrinderoth oder Eichenrindephlobaphen, sowie die verwandten Stoffe werden bei längerer Berührung mit verdünnter Salpetersäure unter lebhafter, zu mässiger Reaction aufgelöst. Wird die Lösung so verarbeitet, wie bei der Darstellung von glyoxylsaurem Kalk gebräuchlich, so gewinnt man, neben viel Oxalsäure, ein schwer lösliches Kalksalz, welches kein Oxalat ist, sowie ein sehr leicht lösliches Kalksalz, welches den Kalkgehalt und die Eigenschaften des trioxybuttersauren Kalkes von Herzfeld besitzt. Bestätigt die weitere Untersuchung die Identität beider Salze, so ist damit die Constitution der Eichenrindegerbsäure nahezu aufgeklärt und Beziehungen derselben zur Lävulose festgestellt.