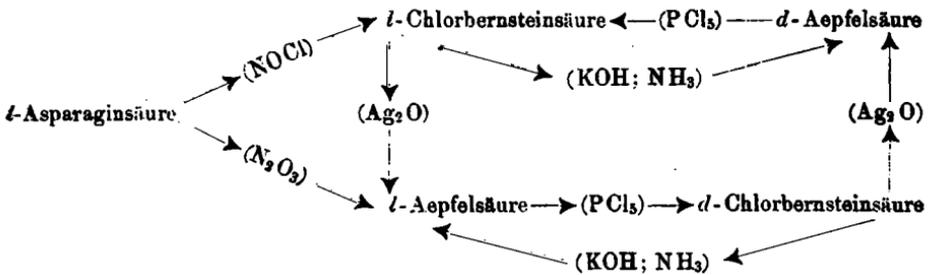


tisch mit der des Kalihydrats, indem in beiden Fällen ein Ersatz des Halogens durch Hydroxyl stattfindet, dagegen ist 2. diese Wirkung gerade entgegengesetzt in Bezug auf das nachherige polarimetrische Verhalten der resultirenden Oxysäure, indem 3. die Drehungsrichtung nicht geändert erscheint, d. h. die der activen Halogensäure ist, wenn durch Silberoxyd hydroxyliert ward, dagegen 4. sich umkehrt, wenn die Einführung der Hydroxyle durch Kalihydrat geschah.

Schematisch lassen sich die von mir entdeckten Umwandlungsreactionen der optischen Antipoden durch das nachstehende Bild darstellen:



Zum Schluss gestatte ich mir noch, Hrn. stud. Sliosberg für seine Mitwirkung meinen herzlichsten Dank zu wiederholen. —

Riga, Polytechnicum. 6. December 1897.

555. P. Walden: Ueber das optische Verhalten des Tannins.
(Eingegangen am 28. December).

Durch F. Günther ist (1895) das bisher für optisch inactiv gehaltene Tannin als eine stark rechtsdrehende Verbindung erkannt worden¹⁾; es muss daher auf Grund der Le Bel-van't Hoff'schen Theorie für die Tanninmolekel mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom gefordert werden; andererseits jedoch enthält die von H. Schiff entwickelte und allgemein angenommene Formel für das Tannin kein solches Kohlenstoffatom. Dieser Widerspruch legt nun folgende Fragen nahe:

1. Ist jene Tanninformel falsch und lässt sich dann eine andere, der optischen Activität Rechnung tragende Configuration ermitteln?
2. Ist die Formel richtig oder lässt sich keine andere mit asymmetrischem Kohlenstoff ausgestattete ermitteln, also giebt es denn Substanzen, die auch bei Abwesenheit des asymmetrischen Kohlen-

¹⁾ Ber. pharm. Ges. 5; 179, 297 (1895); Chem. Centralbl. 1896, I, 154.

stoffatoms optisch activ sind, demnach im Gegensatz zu den Lehren der Stereochemie stehen?

3. Oder ist dieser Gegensatz nur ein scheinbarer, indem die Activität nicht durch das Tannin als solches, sondern nur durch active Beimengungen in dem bisher für rein angesehenen Präparat bedingt ist?

Die Tragweite dieser Probleme ist ja evident; bisher sind jedoch nur von H. Schiff Versuche zur Lösung derselben unternommen worden ¹⁾. Zunächst konnte Schiff die Entdeckung Günther's vollauf bestätigen, — alle untersuchten Handelssorten des Tannins erwiesen sich trotz vorgenommener Reinigung als stark rechtsdrehend, wobei jedoch die Drehungsgrösse je nach Alter oder Herkunft der Präparate starken Schwankungen unterworfen war; während Günther für $c = 1$ in Wasser $[\alpha]_D = +75^\circ$ fand, variirte in den Schiff'schen Präparaten die specifische Drehung zwischen $[\alpha]_D = +14'$ bis $+67''$, ausserdem erwies sie sich sehr abhängig von der Natur des Lösungsmittels. Ferner wies Schiff nach, dass bei der Hydrolyse des Tannins durch verdünnte Salzsäure nur inactive Producte (Gallussäure) auftraten, und dass andererseits das aus Gallussäure aufgebaute künstliche Tannin ebenfalls optisch inactiv war. Dass Fremdkörper die Rechtsdrehung der Gerbsäure bewirkten, erscheint Schiff unwahrscheinlich, indem eine solche Verunreinigung nur einige Procente betragen kann, dabei aber eine Drehung besitzen müsste, wie sie für die bisher bekannten Substanzen nicht constatirt worden ist. »Es ist also offenbar, dass die Drehung durch die Gerbsäure selbst bewirkt wird!« Alsdann musste für die Tanninmolekel eine neue Formel mit mindestens einem asymmetrischen Kohlenstoffatom aufgestellt werden, — trotz mannichfaltiger Ansätze ergab dieser Versuch nur ein negatives Resultat, und Schiff kommt zu dem Schlussergebniss, dass »eine Formel mit asymmetrischem Kohlenstoff vor der Hand nicht erfindbar ist«.

Damit ist der oben angedeutete Widerspruch zwischen der Theorie und dem Verhalten des Tannins nur noch schärfer hervorgehoben worden; das Unbehagen, welches durch die abweichende Stellung des Tannins in einer schier endlosen Kette von Thatsachen hervorgerufen wird, die bisher vollkommen der Theorie von van 't Hoff und Le Bel sich einordnen liessen, mag es erklärlich erscheinen lassen, dass ich versucht habe, auch von mir aus etwas zur Klärung dieses wichtigen Problems beizusteuern. Dabei habe ich die Frage nach der Constitution des Tannis von vornherein aus dem Bereich meiner Versuche ausschalten zu müssen geglaubt; mir erschien eine andere Frage wesentlicher, da sie als Vorfrage zu der soeben angedeuteten

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1895, 1680; 1896, 865.

betrachtet werden kann, nämlich: Ist das Tannin thatsächlich ein chemisches Individuum? Sollte es nicht gelingen, durch verschiedene Verfahren das sogen. reine Tannin in Fractionen mit verschiedener Activität zu zerlegen? Wenn dies gelingen sollte, so war damit die Nichthomogenität des Tannins erwiesen und gleichzeitig nahegelegt worden, dass vor der Hand keine zwingende Veranlassung vorliegt, in die Discussion über die physikalischen Eigenschaften und die chemische Configuration der Gerbsäure einzutreten, da wir gar kein Tannin als chemisches Individuum besitzen, also auch nichts über sein optisches Verhalten wissen können.

Als Ausgangsmaterial diente reinstes Tannin puriss. leviss. von Schuchardt; die optische Activität dieses Präparates wurde mit Hilfe der Landolt'schen Strahlenfilter für verschiedenes Licht, verschiedene Lösungsmittel und Concentrationen ermittelt:

Wasser:

c =	$[\alpha]_{\text{roth}}$	$[\alpha]_{\text{D}}$	$[\alpha]_{\text{grün}}$	$[\alpha]_{\text{blau}}$	$[\alpha]_{\text{dunkelblau}}$
1	+ 50.0°	+ 67.5°	+ 87.0°	+ 104.5°	+ 139.5°
2.5	+ 48.0°	—	+ 83.6°	—	—
4	+ 39.6°	—	+ 74.4°	—	—
10	+ 27.6°	—	+ 49.2°	—	—

Rotationsdispersion:

$$\frac{[\alpha]_{\text{r}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 1; \quad \frac{[\alpha]_{\text{D}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 1.35; \quad \frac{[\alpha]_{\text{gr}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 1.74; \quad \frac{[\alpha]_{\text{bl}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 2.09; \quad \frac{[\alpha]_{\text{dbl}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 2.79.$$

Alkohol:

$$c = 11 \quad | \quad + 11.0^\circ \quad | \quad - \quad | \quad + 27^\circ \quad | \quad - \quad | \quad -$$

Essigsäureäthylester:

$$= 1 \quad | \quad - \quad | \quad + 17.5^\circ \quad | \quad - \quad | \quad - \quad | \quad -$$

Ein von Merck bezogenes Tannin (geruchlos, löslich) lieferte folgende Drehungswerte:

Wasser:

c =	$[\alpha]_{\text{roth}}$	$[\alpha]_{\text{D}}$	$[\alpha]_{\text{grün}}$	$[\alpha]_{\text{blau}}$	$[\alpha]_{\text{dunkelblau}}$
1	+ 9.5°	+ 15.0°	+ 18.5°	+ 24.0°	+ 31.5°
Essigsäureäthylester:					
1	—	+ 21.0°	—	—	—

Rotationsdispersion:

$$\frac{[\alpha]_{\text{r}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 1; \quad \frac{[\alpha]_{\text{D}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 1.58; \quad \frac{[\alpha]_{\text{gr}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 1.95; \quad \frac{[\alpha]_{\text{bl}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 2.5; \quad \frac{[\alpha]_{\text{dbl}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 3.3.$$

Als weiteres käufliches Tanninpräparat wurde Tannigen (Di-acetyltannin) von Bayer untersucht:

Alkohol:

1		+ 21.5°	—	+ 34.0°	+ 42.5°		+ 57.0°
---	--	---------	---	---------	---------	--	---------

Ferner wurde noch das Condensationsproduct von Formaldehyd mit Tannin, Taunnoform von Merck, gemessen:

Alkohol:

1		+ 18.8°	—	+ 33.0°	+ 41.0°		—
---	--	---------	---	---------	---------	--	---

Die mit dem oben polarisirten Schuchardt'schen Tannin ange-
stellten Reinigungsversuche bestanden in folgenden Verfahren:

A) Reinigung mittels Dialyse durch einen porösen Thonzylinder, indem eine concentrirte alkoholische Tanninlösung in den letzteren gebracht und in ein ebenfalls mit 90-procentigem Alkohol gefülltes Batterieglass versenkt wurde: unter Anwendung von Vorsichtsmaassregeln und Fernhalten von Licht wurde der Apparat während 5 Wochen in Thätigkeit gehalten, alsdann sowohl die innere, als auch die äussere Flüssigkeit vorsichtig concentrirt und daraus das Tannin isolirt.

Das aus der inneren Zelle erhaltene Tannin besass die Drehung:

Wasser: $c = 1$, $[\alpha]_D = + 52.0^\circ$.

Essigester: $c = 1.5$, $[\alpha]_D = + 9.0'$.

Das in der äusseren Zelle vorgefundene Tannin verhielt sich folgendermaassen:

Wasser: $c = 1$, $[\alpha]_D = + 42.0^\circ$,

Essigester: $c = 1.2$, $[\alpha]_D = + 12.0^\circ$.

B) Statt der Thonzelle wurde Pergamentpapier zur Dialyse der alkoholischen Tanninlösung benutzt; wie vorhin, war auch hier in der inneren mit Pergamentpapier verschlossenen Zelle die Tanninlösung, während in dem äusseren Cylinder anfangs nur 90-procentiger Alkohol sich befand; der Apparat functionirte 5 Wochen und lieferte zwei Tanninproben.

Im inneren Cylinder zurückgebliebenes Tannin besass die Drehung:

Wasser: $c = 1$, $[\alpha]_D = + 68.0^\circ$,

Essigester: $c = 1.5$, $[\alpha]_D = + 15.0^\circ$.

Das im äusseren Cylinder — in geringer Menge — vorhandene Tannin zeigte die Drehung:

Wasser: $c = 1$, $[\alpha]_D = + 21.0^\circ$,

Essigester: $c = 0.9$, $[\alpha]_D = + 6.4^\circ$.

C) Reinstes, oben charakterisirtes Schuchardt'sches Tannin wurde in Wasser gelöst und im Scheidetrichter mit Aether geschüttelt; die unterste von den gebildeten drei Schichten wurde abgeschieden

und (wie bei A) und B)) über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum am dunklen Ort getrocknet.

Wasser: $c = 1$, $[\alpha]_D = +75^\circ$; $[\alpha]_r = +57^\circ$; $[\alpha]_{gr} = +99.5^\circ$;
 $[\alpha]_{bl} = +124^\circ$; $[\alpha]_{abl} = +161$;

Essigester: $c = 1.3$, $[\alpha]_D = +21^\circ$.

D) Dasselbe Tannin wurde in Essigsäureester aufgelöst (20 g auf 60 g), filtrirt und mit 30 ccm Benzol gefällt; es bildet sich sofort ein öliges Bodensatz, welcher — als I. Fraction — von der noch trüben darüberstehenden Flüssigkeit getrennt wurde; Fällung I und Mutterlauge II wurden auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft und getrocknet. Bei der Polarisation gaben sie folgendes Resultat:

I. (ölige Fällung) Wasser: $c = 1$, $[\alpha]_D = +69.5^\circ$,

II. (Mutterlauge von I) Wasser: $c = 1$, $[\alpha]_D = +59.5^\circ$.

E) Dasselbe (Schuchardt'sche) reine Ausgangsmaterial wurde nach der Strecker'schen Methode in das Bleisalz übergeführt, dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Mutterlauge im Vacuum concentrirt. Durch nachherige Extraction mit Essigester und Eindunsten im Vacuumexsiccator wurde das Tannin isolirt und getrocknet.

Wasser: $c = 1$, $[\alpha]_r = +62.5^\circ$; $[\alpha]_D = +75^\circ$; $[\alpha]_{gr} = +115.5^\circ$;
 $[\alpha]_{bl} = +133.5^\circ$; $[\alpha]_{abl} = +166.5^\circ$.

F) Die Fractionirung des reinen Ausgangsmaterials geschah mit Hilfe der Kochsalzlösung: Fällung und nachherige Reinigung durch Essigester.

Wasser: $c = 1$, $[\alpha]_D = +39^\circ$.

Um die erhaltenen Resultate übersichtlich zu gestalten, sollen nachstehend die für Natriumlicht ermittelten Werthe der specifischen Drehungen neben einander aufgeführt werden:

Wasser: $c = 1$, Ausgangsmaterial: $[\alpha]_D = +67.5^\circ$
 liefert nach

Methode A		Methode B		Methode C	Methode D		Methode E	Methode F	Präparat von Merck
innen	aussen	innen	aussen		I	II			
$[\alpha]_D = +52^\circ$	42°	68°	21°	75°	69.5°	59.5°	75°	39°	15°

Aus dem Verhalten des (Schuchardt'schen) reinen Ausgangsmaterials ergibt sich, dass das Tannin kein einheitliches Individuum, sondern ein Gemisch ist, indem es sich durch verschiedene Verfahren in Fractionen mit bald höherer, bald geringerer Drehung zerlegen lässt, wobei statt des ursprünglichen Werthes für $[\alpha]_D = +67.5^\circ$ solche von $[\alpha]_D = +21^\circ$ bis $+75^\circ$ erhalten werden können; beim Vergleich des Schuchardt'schen Präparates mit dem Merck'schen

ersieht man, dass das käufliche Tannin nicht einmal ein constantes Gemisch ist, da die beiden Präparate ganz abweichende Activität in Wasser, sowie ein entgegengesetztes Verhalten in Essigester aufweisen. Eine etwaige praktische Verwerthung der Drehung des Tannins zu Reinheitsbestimmungen erscheint daher von vornherein kaum durchführbar. Andererseits resultirt, dass die in dem rechtsdrehenden Tanningemenge enthaltene active Substanz oder Configuration bei Substitutionen und Condensationen erhalten bleibt (vergl. Tannigen und Tanniform). Hiernach war die oben präcisirte Vorfrage erledigt, — damit kann man aber vor der Hand die Frage nach der abweichenden Stellung des Tannins gegenüber der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom ebenfalls als erledigt betrachten; da wir noch kein einheitliches Tannin, kein optisch actives Tannin als chemisches Individuum besitzen, so dürfte es überflüssig erscheinen, über die Constitution und die Eigenschaften desselben schon jetzt zu discutiren.

Etwas anders ist die Frage nach der Natur der activen Substanz in dem Tanningemisch. Zunächst ist zu bemerken, dass wir im käuflichen Tannin eine überaus hochmolekulare, complicirte Molekel vor uns haben: nach den Messungen Isabanejew's¹⁾ beträgt das Molekulargewicht dieses Stoffes 1322; andererseits habe ich gezeigt, wie durch die Gegenwart einer ringförmigen, einer Anhydrid- oder Lacton-Bindung²⁾, und ferner, wie durch inactive Fremdkörper³⁾ die an sich geringe Drehung einer activen Substanz enorm gesteigert werden kann. Wenn wir nun bedenken, wie wenig schon dem Aeusseren nach das Tannin als ein reiner Körper charakterisirt werden kann, dass die enorm grosse Molekel demnach sehr wohl eine noch nicht definirte active Substanz beigemischt enthalten oder mit derselben jene äther- oder anhydrid-artigen Ringcomplexe eingehen kann, so erscheint uns die Activität, bezw. die hohe specifische Drehung als Folge der Beimengung geringer Mengen activer Stoffe durchaus nicht unerklärlich oder unwahrscheinlich.

Zum Schluss möchte ich noch Hrn. Danilewsky für seine werthvolle Hilfe bei der Fractionirung des Tannins meinen herzlichen Dank übermitteln.

Riga, Polytechnicum, 9/21. December 1897.

¹⁾ Journ. russ. physik.-chem. Ges. 1891, 8.

²⁾ Zeitschr. physik. Chem. 20, 569.

³⁾ Diese Berichte 30, 2889 ff.