

leins<sup>1)</sup>), nöthigenfalls unter darauffolgender Rücktitration mit einer Säure. Beim Sulfat trägt man der unvollkommenen Zersetzung dadurch Rechnung, dass man, sofern man ein neutrales Aluminiumsulfat titriert, die Anzahl der verbrauchten Cubiccentimeter um  $\frac{1}{140}$  erhöht<sup>2)</sup>. Bei den Acetaten, Nitraten und Chloriden ist in Folge der Flüchtigkeit der Säuren von vornherein ein Ueberschuss an Soda angesagt, der zurücktitriert wird; es ist aber auch hierbei zu berücksichtigen, dass auch diese aus ihrer Herstellung basisches Sulfat enthalten können, welches sich wie oben zu erkennen giebt und häufig unzersetzt bleibt<sup>3)</sup>. Der Zusatz von Phenolphthalein muss reichlich geschehen, auf 1 g Sulfat und ca. 30 ccm Lösung ca. 10—15 Tropfen (1—100 sol)<sup>4)</sup>.

#### 178. J. Herzig und R. Tscherne: Ueber methylites Tannin.

(Eingegargen am 25. Februar 1905.)

Die frühere Auffassung des Tannins als Digallussäure kann man wohl, namentlich mit Rücksicht auf die neueren Arbeiten von Waiden<sup>5)</sup>, als nicht mehr wahrscheinlich bezeichnen. Andererseits ist sie vorläufig durch keine andere ersetzt, ja es war bis jetzt nicht einmal die Aufstellung einer einwandfreien Bruttoformel des Tannins möglich. Wie aus unserer letzten Publication über Gallo- und Reso-Flavin<sup>6)</sup> zu ersehen ist, haben wir die Beobachtung machen können, dass diese complicirten Körper sich mit Diazomethan vollkommen

<sup>1)</sup> Zu beachten ist dabei die Alkalität der Bechergläser, besonders, wie beobachtet werden konnte, beim Sieden eines Natriumsalzes in einem Kaliglas. Besonders wenn zu Ende der Titration die Lösung bei anhaltend starkem Kochen fortschreitend kräftig roth wird, liegt ein Alkali abgebendes Glas vor, und die Resultate können bei den obigen Mengen um 0.2 ccm zu niedrig ausfallen. Die Endreaction ist deutlich rosa und wird in fehlerlosem Jenaer Glas auch bei minutenlangem Sieden nur wenig dunkler.

<sup>2)</sup> Die angegebene Correctur durch Erhöhung der Anzahl Cubiccentimeter um ca. 0.75 pCt. ist als sicherer vorzuziehen, da bei der Nachtitration meist zu viel gefunden wird (vergl. vorher).

<sup>3)</sup> Z. B. bei den Acetaten in concentrirteren basischen Lösungen.

<sup>4)</sup> Bei Gegenwart von Neutralsalzen giebt Phenolphthalein mit Aluminiumhydroxyd keinerlei Färbung, nur in durchaus reinem Wasser macht sich mit Phenolphthalein eine sehr schwache Rothfärbung des ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyds bemerkbar.

<sup>5)</sup> Diese Berichte **30**, 3151 [1897]; **31**, 3169 [1898].

<sup>6)</sup> Monatsh. für Chem. **25**, 603 [1904].

methyliren lassen und haben auch schon erwähnt, dass dieser Methode auch eine Rolle in der Gruppe der Gerbsäuren beschieden sein dürfte. Zur Wahrung dieses Arbeitsgebietes wollen wir vorläufig über die beim Methyliren des Tannins erzielten Resultate berichten.

10 g Tannin, in absolutem Aether aufgeschwemmt und mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan (aus 25 ccm Nitrosomethylurethan) behandelt, geben eine lebhafte Gasentwicklung, welche allmählich aufhört, so zwar, dass bei diesem Mengenverhältniss nach einiger Zeit noch immer ein Ueberschuss von Diazomethan vorhanden ist. Das überschüssige Diazomethan wird abdestillirt, der syrupöse Rückstand in Benzol aufgenommen und von etwa ungelöst Gebliebenem abfiltrirt. Der Rückstand der benzolischen Lösung wird in heissem, absolutem Alkohol gelöst, wobei sich in der Kälte ein weisses, amorphes Pulver ausscheidet vom Schmp. 124—126°. Der Schmelzpunkt ist ziemlich unscharf. Diese Procedur kann oft wiederholt werden, da die Löslichkeit selbst in heissem Alkohol gering ist. Die Ausbeute an diesem vorläufig als Methylotannin zu bezeichnenden Körper beträgt 60—65 pCt. des angewandten Tannins. Der Rest stellt einen in Alkohol leicht löslichen Syrup dar, welcher vorläufig nicht untersucht wurde.

Substanzen verschiedener Darstellung und verschiedener Reinigung erwiesen sich als vollkommen aschenfrei und lieferten bei der Analyse folgende Daten:

C . . . . .	(58.82, 58.59, 58.67, 58.73) pCt.
H . . . . .	(5.07, 5.34, 5.15, 5.06) »
OCH <sub>3</sub> . . . . .	(37.23, 37.41, 37.31, 37.62) »

Eine Elementaranalyse im geschlossenen Rohr ergab 59.13 pCt. C; eine Methoxybestimmung mit Zusatz von Essigsäureanhydrid 37.69 pCt. OCH<sub>3</sub>.

Diese analytischen Werthe lassen sich am besten im Einklang bringen mit der Formel C<sub>24</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>8</sub> oder C<sub>25</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>, wobei nur bemerkt werden soll, dass die Zahl der Wasserstoffatome hier überhaupt nicht mit genügender Sicherheit analytisch bestimmt werden kann. Die genannten Formeln verlangen

C <sub>24</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> . . .	C 58.35, H 4.87, OCH <sub>3</sub> 37.09.
C <sub>25</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> . . .	» 59.10, » 5.05, » 37.01.
Unsere Mittelwerthe . . .	» 58.78, » 5.15, » 37.39.

Diese Formeln seien vorläufig mit der bei amorphen Verbindungen nothwendigen Reserve aufgestellt.

Beim Entmethyliren mit Jodwasserstoff konnte bis jetzt nur Gallussäure nachgewiesen werden.

Das Methylotannin ist optisch activ und zwar rechtsdrehend. Eine 2.5-procentige Lösung in Benzol ergab im 2 dcm-Rohr eine Drehung von 35.2 Minuten. Die Constanz dieser Zahlen bedarf noch einer genauen Prüfung.

Mit Alkali wird das Methylotannin ganz zersetzt. 1 g Substanz wird in Alkohol warm gelöst und diese Lösung mit 100 ccm einer 5-procentigen, wässrigen Kalilauge versetzt. Die Lösung wird so lange gekocht, bis beim Abdunsten des Alkohols und Verdünnen mit Wasser keine Ausscheidung eintritt. Die alkalische Lösung, angesäuert und ausgeäthert, liefert eine krystallinische Masse, welche roh gegen 90 pCt. des angewandten Tannins ausmacht. Aus dieser Masse konnte durch Umkrystallisiren aus Wasser eine schwer lösliche Substanz isolirt werden vom constanten Schmp. 164—167°. Ein Mischschmelzpunkt mit Trimethyläther-gallussäure wurde bei 164—167° beobachtet. Auch die Methoxylbestimmung ergab entsprechende Resultate.

0.2454 g Sbst. nach Zeisel: 0.8080 g Jodsilber.

$C_{10}H_{12}O_5$ . Ber.  $OCH_3$  43.86. Gef.  $OCH_3$  43.39.

Aus der wässrigen Lauge kann die zweite Substanz entweder durch Ausäthern oder durch Abdampfen gewonnen werden. Diese Verbindung ist in Benzol schwer löslich und kann daraus in Form kleiner, weisser Nadeln vom constanten Schmp. 187—190° gewonnen werden. Ein Mischschmelzpunkt mit der Dimethyläther-gallussäure von Herzig und Pollak<sup>1)</sup>, (3.4.5-Trioxybenzol-3.4-dimethyläther-1-carbonsäure) wurde bei 188—191° gefunden.

0.2905 g Sbst. nach Zeisel: 0.6933 g Jodsilber.

$C_9H_{10}O_5$ . Ber.  $OCH_3$  31.31. Gef.  $OCH_3$  31.47.

Soweit man beim präparativen Arbeiten überhaupt ein sicheres Urtheil haben kann, scheint die Triäthersäure in überwiegender Menge vorhanden zu sein, sodass das Verhältniss beider Körper nicht 1:1 sein dürfte. Doch soll diese Relation noch genauer untersucht werden. Auch ist es nicht unmöglich, ja sogar a priori wahrscheinlich, dass noch andere Verbindungen bei dieser Zersetzung entstehen.

Die Bestimmung der Molekulargrösse des Methylotannins begegnet vorläufig grossen Schwierigkeiten, was nach den Erfahrungen Walden's beim Tannin nicht Wunder nehmen darf.

Ebenso wird das Studium der Acetylirung, sowie das der reducienden Acetylirung des Methylotannins noch einige Zeit beanspruchen, da die Reactionsproducte, wie es scheint, leider vorläufig amorph sind.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Wien. I. chem. Universitäts-Laboratorium.

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 23, 700 [1902].