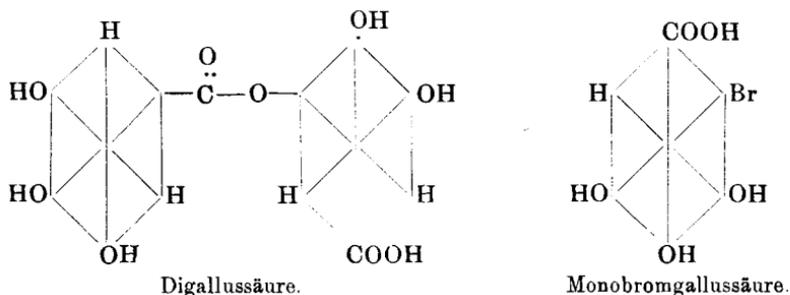


entdeckte optische Activität des Tannins durch Günther in weiteren Kreisen bekannt wurde. Später hat Schiff versucht, die optische Activität durch Zubülfenahme der Claus'schen Benzolformel mit Diagonalbindung zu erklären.



Thatsächlich würde dann die Strukturformel der Digallussäure asymmetrische Kohlenstoffatome aufweisen; aber auch die inactive Monobromgallussäure besitzt nach diesem Benzolschema asymmetrische Kohlenstoffatome. Im allgemeinen wird man doch wohl eine befriedigende Formel nach der Kekulé'schen Benzol-Auffassung vorziehen.

In der Literatur finden sich für die spezifische Drehung des Tannins verschiedene Zahlen; es wurden gefunden: von Flawitzky ungefähr 60° , Günther 75° , Walden $15^\circ(?) - 75^\circ$. Aus den von diesem Letzteren gefundenen Schwankungen erhob sich der Zweifel, ob die Eigenschaft, optisch-activ zu sein, wohl dem Tannin selbst zukäme. Aus seinen eigenen Untersuchungen geht aber hervor, dass α_D für die reinsten Präparate zwischen 68° und 75° schwankt. Ich habe nun folgende Versuche angestellt, aus welchen doch wohl folgt, dass im Gallusgerbstoff wirklich ein Körper mit beträchtlicher Rechtsdrehung vorliegt.

Für den weitaus reinsten Gallusgerbstoff des Handels (Tanninum levissimum purissimum Schering) wurde $\alpha_D = 65^\circ$ gefunden. Eine 10-procentige, wässrige Lösung wurde mit $\frac{1}{4}$ Volum 10-procentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht und nach Abkühlung polarisirt. Nach einstündigem Kochen war schon die Drehung bedeutend herabgesetzt und zwar für die Trockensubstanz der Lösung berechnet auf $\alpha_D = 22^\circ$, nach zweistündigem Kochen auf 7° , nach sechsstündigem Kochen auf 6° . Bemerkenswerth ist die rasche Abnahme in den ersten Stunden und die darauffolgende relative Constanz der Lösung. Jetzt wurde titrimetrisch bestimmt, wieviel Gallussäure entstanden war; die Gallussäure erfordert nämlich beinahe die doppelte Menge Kaliumpermanganat, als das gleiche Gewicht Tannin (1 mg Gallussäure reducirt 2.93 ccm, 1 mg Tannin 1.66 ccm Permanganatlösung 1:2000). So liess sich berechnen, dass nach einer Stunde noch 48.7 pCt., nach

zwei Stunden 26.6 pCt., nach sechs Stunden 26 pCt. Tannin unverändert waren. Die Anwesenheit noch unveränderten Tannins war in letzterer Flüssigkeit durch die Reaction mit Chinin- und Gelatine-Lösung bestimmt nachzuweisen. Nach diesem Versuch ist es doch wohl klar, dass bei der Hydrolyse einer Tanninlösung die optische Activität verringert wird und die Menge der abgespaltenen Gallussäure zunimmt.

Meines Erachtens ist es zweifellos, dass der reine Gallusgerbstoff rechtsdrehend ist. Für die chemische Praxis kann die optische Activität von Werth sein, sowohl zur Prüfung der Reinheit als zur Identificirung der verschiedenen Gerbstoffe. Bemerket sei, dass Naninga (1901) für den Ohugerbstoff $\alpha_D = -177^\circ$ fand.

Diese optische Activität muss nun Ausdruck finden in einer Formel mit asymmetrischem Kohlenstoffatom. Des weiteren sind folgende Daten für die Constitutionsformel des Tannins maassgebend: 1. die empirische Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_9$; 2. dass es durch Hydrolyse beinahe völlig in Gallussäure kann umgewandelt werden (Potterin fand 95 pCt.); 3. das Auftreten von Diphenylmethan bei der Zinkstaubdestillation (Nierenstein 1905); 4. die Darstellung einer Hexamethylverbindung¹⁾; 5. die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, welche so geringe Zahlen gab, dass von einer Säure nicht die Rede sein kann (Walden 1898); 6. Böttinger's Untersuchung (1884) des Benzoylderivates, welche ebenfalls die Abwesenheit einer COOH-Gruppe und die wahrscheinliche Anwesenheit einer C:O-Gruppe zeigte.

Ein weiteres wichtiges Hilfsmittel zur Kenntniss der Structur des Tannins giebt nach meiner Meinung die Untersuchung des Acetyltan-

¹⁾ Herzig und Tscherne (1905) stellten das Methylderivat des Tannins dar mittels Diazomethan. α_D war $11^\circ 44'$. (Im selben Jahr erhielt Rosenheim eine Methylverbindung durch Behandlung mit Dimethylsulfat. Er fand $\alpha_D = 16^\circ 40'$.) Beim Entmethyliren mit Jodwasserstoff entstand Gallussäure. Die Spaltung mit alkoholischer Kalilauge gab Trimethylgallussäure neben einer geringeren Menge Dimethylgallussäure. Die Elementaranalyse, sowie die Methoxylbestimmung lieferten Zahlen, welche nicht auf Pentamethyldigallussäure stimmten. Herzig und Tscherne stellten daher für ihr Präparat vorläufig die Formel $C_{24}H_8O_7(OCH_3)_8$ oder $C_{25}H_{10}O_7(OCH_3)_8$ auf. Sie haben dabei anscheinend übersehen, dass ihre Resultate leidlich gut auf Hexamethyltannin stimmen:

| | | | | | | |
|---------------------------|--------|--------|---|-------|------------------|----------|
| $C_{14}H_5O_4(OCH_3)_5$. | Ber. C | 58.16, | H | 5.10, | OCH ₃ | 31.88. |
| $C_{14}H_4O_4(OCH_3)_6$. | » | » | » | » | » | » 39.80. |
| | Gef. | » | » | » | » | » 37.39. |

Für meine Auffassung als Hexamethylderivat spricht auch das Entstehen der grossen Menge Trimethylgallussäure bei der Spaltung.

nins, eines charakteristischen und leicht zugänglichen Tanninderivates¹⁾. Ich habe dieses Acetat dargestellt durch sechstündiges Kochen von Tannin mit der doppelten Menge trocknen Natriumacetats und der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, abfiltrirt, ausgewaschen und in heissem Alkohol gelöst, aus welchem es sich beim Erkalten in Körnchen ausschied. Diese Substanz wurde abfiltrirt, ausgewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet. Aus der alkoholischen Mutterlauge wurde eine nicht unbeträchtliche Menge Triacetylgallussäure in farblosen Krystallen erhalten (Schmp. 151°).

Das Acetyltannin schmolz scharf bei 129°; es löste sich nicht in Wasser, leicht in kochendem 95-procentigem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, äusserst leicht in Aceton.

0.8936 g der Substanz, gelöst in 25 ccm Aceton, ergaben im 100 mm-Rohr + 2.3° Drehung ($\alpha_D = 64.4^\circ$).

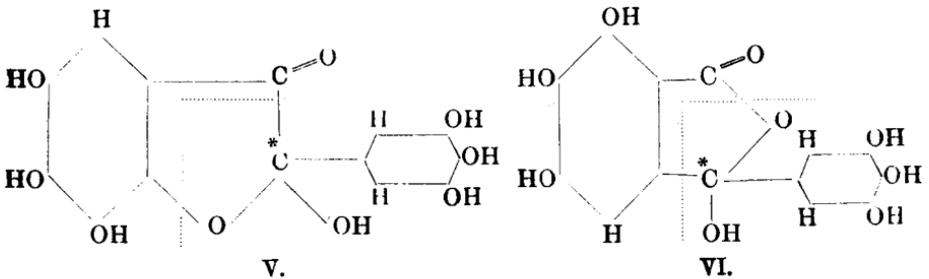
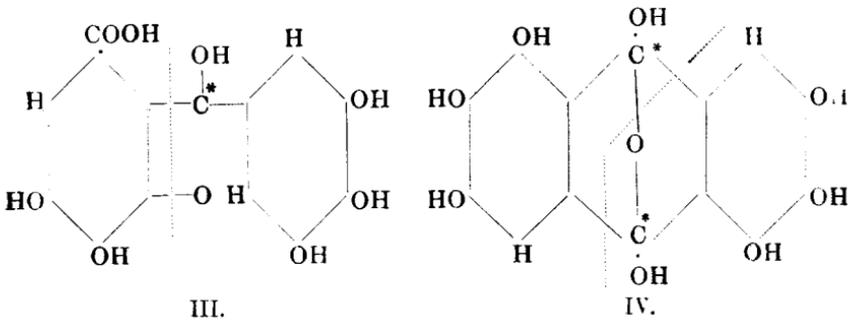
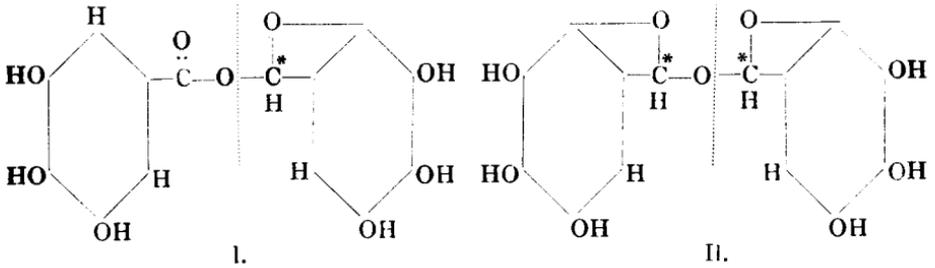
In zwanzigfacher Menge *n*-Natronlauge löst sich das Acetyltannin in der Kälte nicht auf; es widerstand sogar dem Aufkochen mit derselben Flüssigkeit. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wurde es verseift. Die Triacetylgallussäure löst sich leicht in *n*-Natronlauge; die Lösung färbt sich orange; auch die mit Acetyltannin gekochte Lauge färbt sich, jedoch weniger intensiv. Das Benzoat löste sich in der Kälte ebenfalls nicht auf, langsam beim Kochen. Die Abwesenheit einer COOH-Gruppe wird dadurch bestätigt.

Die Acetylbestimmung nach Sisley²⁾ ergab 44.5 pCt. Acetyl (berechnet für das Hexaacetat 44.9 pCt., für Pentaacetat 40.4 pCt., Heptaacetat 48.9 pCt.). Dieses Resultat stimmt also auf Hexa acetyltannin. Bei der Ausführung dieser Methode ist es unerlässlich, nach der Zugabe der Phosphorsäure ein oder zwei Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade zu erwärmen, zwecks Austreibung der Kohlensäure. Wird dies unterlassen, so kann man bis 5 pCt. zuviel finden: in diesem Falle ergaben sich nämlich 49.0 pCt. (!) Acetyl. Auf Grund dieser Discussion, aus welcher zu gleicher Zeit die völlige Unhaltbarkeit der alten Digallussäureformel des Tannins folgt, lassen sich

¹⁾ Die Acetylverbindung des Tannins wurde zuerst von Schiff (1871) dargestellt. Im Anfang meinte Schiff ein Tetra-acetat bekommen zu haben; er gelangte aber bald zu der Ueberzeugung, dass es ein Penta-acetat sei. Böttinger (1884) acetylrte verschiedene Gerbstoffe und bestimmte die Acetylmenge nach Schiff's Methode; er fand für Aegarobilla 43.9 pCt., Divi-divi 43.2 pCt.; Valonea 44.1 pCt. und Knoppfern 43.8 pCt. Acetyl. Obgleich seine Acetylverbindungen mit Acetyltannin in den Eigenschaften übereinstimmten, so passten die Zahlen nicht auf Pentaacetyltannin (besser auf Hexaacetyltannin). Die Identität von Knoppfern- und Gallus-Gerbstoff wurde von Löwe (1875) nachgewiesen.

²⁾ Bull. Soc. chim. III^e Sér., 11, 562.

nun verschiedene Formeln aufstellen, in welchen der Aufbau eines Körpers $C_{14}H_{10}O_9$ aus zwei Resten $C_6H_2(OH)_3 \cdot C$: mit α - γ -metrischem Kohlenstoff-Atom Ausdruck findet. Ich habe dieselben in I—VI dargestellt; die asymmetrischen Atome sind mit dem Zeichen * versehen.



Wir wollen nun nach den oben aufgestellten Daten prüfen, welche Formel am besten den Eigenschaften des Tannins entspricht. I und II sind Verwandte des Gallussäureanhydrids, haben sechs Hydroxyle und keine Carboxylgruppe. Beide Formeln lassen nur schwer die Entstehung des Diphenylmethans bei der Zinkstaubdestillation erklären. Bei der Hydrolyse würde erst eine intramolekulare Umlagerung das Auftreten von Gallussäure erklären.

III ist gleichfalls wenig wahrscheinlich, da sie eine Carboxylgruppe zeigt. Auch würde ein derartiger Körper nach der Methy-

lirung gleichmolekulare Mengen Dimethyl- und Trimethyl-Gallussäure liefern, was der Erfahrung bei Tannin widerspricht.

IV besitzt wie II zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, aber acht Hydroxyle, und ist ausserdem ein Anthracenderivat; es würde bei der Zinkstaubdestillation also kein Diphenylmethan liefern.

V stellt ein Derivat des β -Keto-Cumarans vor. Dieser Körper mit combinirten Benzol- und Furan-Kernen enthält 6 Phenol-hydroxyle und eine eigenthümlich gestellte Alkoholgruppe. Die Entstehung der Hexa-Methyl- und -Acetyl-Derivate könnte durch die Sonderstellung des siebenten Hydroxyls vielleicht erklärt werden. Bei der Zinkstaubdestillation würde die Entstehung des Diphenyläthans wahrscheinlicher sein als die des Diphenylmethans.

Als letzte und meines Erachtens beste Tanninformel möchte ich VI vorschlagen. Das Tannin erscheint in diesem Fall als Derivat des Phtalsäureanhydrids; wie bei den anderen Formeln lässt sich auch hier die Spaltung in zwei Moleküle Gallussäure (nach der punktirten Linie) ungezwungen erklären. Bei der Zinkstaubdestillation kann hier leicht Diphenylmethan entstehen, da der Kern dieses Körpers präformirt schon vorhanden ist. Das Vorkommen von Hexa-Derivaten lässt sich wie bei V auffassen. Es ist wohl eine Carbonyl-, jedoch keine Carboxyl-Gruppe anwesend. Die Entstehung von Rufigallussäure (Hexaoxyanthrachinon) beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird bei dieser Formel leicht erklärt. Dass in einem Körper der neuen Formel bei der Hydrolyse auch eine Bindung C—C aufgespalten werden muss, steht im Einklang mit der Thatsache, dass das Tannin nur sehr langsam völlig in Gallussäure übergeht. Löwe (1873) hat während acht Tagen Tannin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und konnte dann noch unverändertes Tannin in der Flüssigkeit nachweisen. Meine Structurauffassung des Tannins trägt allen unseren chemischen Kenntnissen und Erfahrungen Rechnung, und ich möchte also die neue Formel als die im Augenblick wahrscheinlichste Constitution des Gallusgerbstoffs¹⁾ in Vorschlag bringen.

Laboratorium des Kolonial-Museums, Haarlem.

¹⁾ Der Name »Gerbsäure« (Acidum tannicum) für diese Substanz ist unrichtig, weil sie keine Säuregruppe enthält. Gegen die Proust'sche Bezeichnung »Tannin« giebt es schon aus Prioritätsgründen weniger Bedenken, obwohl auch dieser Name nach der gegenwärtigen Nomenclatur nicht einwandfrei erscheint. Am besten wählt man »Gallusgerbstoff« oder »Gallotannid« für das Tannin selbst und »Gerbstoffe« oder »Tannide« für die ganze Körperklasse. Letztere »Tannoide« zu nennen ist unrichtig, vergl.: »Albumine« und »Albuminoide«.