

## 257. Leo F. Iljin: Über die Zusammensetzung des Tannins.

(Eingegangen am 26. April 1909.)

Das Tannin, ein bereits lange Zeit bekannter Körper, ist Gegenstand der Untersuchung vieler Forscher gewesen; der größte Teil der hierbei erzielten Resultate aber erwies sich von untergeordneter Bedeutung, seit durch F. Flawitzky<sup>1)</sup> die Eigenschaft von Lösungen des Tannins, den polarisierten Lichtstrahl abzulenken, nachgewiesen wurde. Nur durch Ermittlung des Drehungsmaximums war die Möglichkeit gegeben, das Tannin auf seine Reinheit und die zur Analyse angewandten Präparate auf ihre Einheitlichkeit zu prüfen. Es existieren aber nur zwei Arbeiten, in welchen bei der Analyse des Tannins das Drehungsvermögen der analysierten Präparate angeführt ist. Die eine wurde von P. Walden<sup>2)</sup> mitgeteilt und betrifft ein Tannin von der Drehung  $[\alpha]_D = +22^\circ$  (in 95-proz. Alkohol), das bei der Verbrennung C = 52.27—52.85 %, H = 3.76—4.33 % gab. Die zweite Arbeit wurde von H. Thoms<sup>3)</sup> veröffentlicht und ist mit einem Präparat ausgeführt, das nach der Methode von P. Walden gereinigt worden war. Das Drehungsvermögen der von diesem Autor aus käuflichem Tannin erhaltenen Fraktionen schwankte für  $[\alpha]_D$  zwischen  $+66.1^\circ$  und  $+76^\circ$ , in wäßriger Lösung bestimmt; die elementare Zusammensetzung dieser Fraktionen war C = 51.94—55.72 % und H = 3.44—4.76 %. Den höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der zwei mittleren Fraktionen glaubte der Autor darauf zurückführen zu müssen, daß der zu den Fällungen verwandte Petroläther von den Niederschlägen so hartnäckig zurückgehalten wird, daß er selbst durch langdauerndes Erhitzen des Tannins nicht entfernt werden konnte.

Durch diese Meinungsverschiedenheiten über die Zusammensetzung des Tannins sah ich mich veranlaßt, zu untersuchen, ob nicht diese Differenzen in der von mir entdeckten Eigenschaft des Tannins, aus nicht wäßrigen Lösungen in Form von äußerst feinen Flocken, die sich durch sehr starke Hygroskopizität auszeichnen, auszufallen, eine Erklärung finden. Zu diesem Zwecke habe ich die folgenden Versuche ausgeführt, um nach verschiedenen Darstellungsmethoden ein Tannin mit einem größtmöglichen Drehungsvermögen zu erhalten. Zuerst versuchte ich, von einer rohen Sorte Schering'schen Tannins ausgehend, zum Ziele zu gelangen, indem ich Lösungen desselben der Dialyse in Pergamentschläuchen unterwarf. Es re-

<sup>1)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **22**, 362 [1890].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **31**, 3167 [1898].

<sup>3)</sup> Arb. aus d. Pharm. Inst. d. Universität Berlin, **3**, 61 [1906].

sultierten hierbei stets stark gefärbte, aschehaltige Präparate. Für ein am wenigsten gefärbtes, von mir auf diese Weise erhaltenes Präparat wurde in 1-proz. wäßriger Lösung eine Drehung von  $[\alpha]_D$  fast  $+60^\circ$  und eine elementare Zusammensetzung, auf aschefreie Substanz berechnet, von  $C=53.51\%$ ,  $H=4.32\%$  ermittelt. Dieses durch Dialyse gereinigte Tannin wurde durch Fällung mit neutralem Bleiacetat in die Bleiverbindung übergeführt, letztere durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die wäßrige, von Schwefelblei abfiltrierte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in einer Mischung aus gleichen Volumina wasserfreien Essigäthers und Äthyläthers gelöst und die Lösung durch Chloroform gefällt. Es wurde hierbei ein feinflockiger, fast weißer Niederschlag erhalten, der sich als aschefrei erwies und nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  folgende Werte ergab:

0.2199 g Sbst.: 0.4347 g  $CO_2$ , 0.0638 g  $H_2O$ .

Gef. C 53.90, H 3.22.

Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens wurden erhalten für:

$t = 19.8^\circ$ ,  $\alpha = +0.70^\circ$ ,  $l = 2$ ,  $c = 0.5321$ , somit  $[\alpha]_D = +65.8^\circ$ .

Im Folgenden werden die Reinigungsmethoden für Tannin von P. Walden, sowie Rosenheim und Schidrowitz auf ihre Brauchbarkeit hin untersucht. Nach letztgenannten Methoden wurde, wie bereits erörtert, ein Tannin von dem höchsten Drehungsvermögen erhalten. Außerdem wurden Versuche angestellt, aus Handelstannin sowohl durch fraktionierte Fällung mit Chlornatrium aus wäßriger Lösung, als auch durch Fällen mit Chloroform einheitliche Präparate zu gewinnen. In jedem Einzelfalle wurde die Drehung des erhaltenen Tannins in einer etwa 1-proz. wäßrigen Lösung bestimmt und eine Verbrennung des bei  $100^\circ$  getrockneten Präparats ausgeführt, wobei besondere Vorsichtsmaßregeln beobachtet wurden, um eine Wasseraufnahme der starken Hygroskopizität des Tannins halber auszuschließen. Diese Versuche führten zu folgenden Resultaten:

I. Die von Walden für Tannin vorgeschlagene Reinigungsmethode wurde etwas modifiziert und gestaltete sich folgendermaßen:

5 g eines von C. A. F. Kahlbaum-Berlin bezogenen Tannins wurden in 5 ccm 95-proz. Alkohol gelöst, hierauf 100 ccm wasserfreier Gärungsisoamylalkohol hinzugegeben und zu der filtrierten Mischung 70 ccm Petroläther (Sdp.  $43^\circ$ ) zugefügt; die ausgeschiedenen schmutziggrau gefärbten Flocken wurden durch Filtrieren entfernt und das Filtrat abermals mit 40 ccm Petroläther vermischt, der ausgeschiedene flockige Niederschlag, welcher weiß war, wurde von der Flüssigkeit durch Filtration entfernt und das Filtrat, welches fast farblos war, hierauf sechsmal mit je 30 ccm Petroläther fraktioniert gefällt. Die erhaltenen flockigen Fällungen, die weiß waren, wurden nach einander abfiltriert, durch sorgfältiges Waschen mit Petroläther vom anhaftenden Amylalkohol befreit und getrocknet. Aus zwei Operationen, in

welchen je 5 g Tannin in Arbeit genommen worden waren, wurden folgende Mengen der vereinigten Einzelfractionen erhalten: I = 2.8 g, II = 3.2 g, III = 1.0 g, IV = 0.25 g, V und VI je einige Zentigramm. Alle erhaltenen Fractionen waren frei von Asche und Gallussäure. Der Analyse wurden nur die mittleren Fractionen unterworfen, wobei folgende Werte erhalten wurden:

II. Fraction: 0.2365 g Subst.: 0.4721 g CO<sub>2</sub>, 0.0798 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 54.44, H 3.74.

III. Fraction: 0.2175 g Subst.: 0.4358 g CO<sub>2</sub>, 0.0716 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 54.64, H 3.65.

Die zweite Fraction dieses Tannins diente zur Ermittlung des Drehungsvermögens, wobei sich folgende Werte ergaben:

$t = 20.5^\circ$ ,  $\alpha = +0.70^\circ$ ,  $l = 1$ ,  $c = 1.0328$ , somit  $[\alpha]_D = +67.8^\circ$ .

II. Dasselbe Handelstannin derselben Bezugsquelle (C. A. F. Kahlbäum-Berlin) wurde der von Rosenheim und Schidrowitz<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Reinigungsmethode unterworfen. Diese Autoren begnügten sich nur mit der Bestimmung des optischen Drehungsvermögens des von ihnen gereinigten Tannins, ohne eine Analyse desselben auszuführen; ferner unterlassen sie es, die Quantität der bei der Reinigung angewandten Lösungsmittel genau anzugeben. Die von mir eingehaltene Reinigungsmethode war folgende:

100 g Tannin (Kahlbaum) wurden in 500 ccm wasserfreiem Alkohol gelöst und zur Lösung 1 l wasserfreien Äthers hinzugesetzt; die ausgeschiedenen braunen Flocken wurden abfiltriert und das Filtrat mit 100 ccm Wasser versetzt, geschüttelt und das in die wäßrigen Lösung übergegangene Tannin nach dem Abscheiden zweimal mit je 600 ccm wasserfreiem Äthers behandelt. Nach dem Abscheiden der tanninhaltigen, wäßrigen Schicht wurden zu derselben 800 ccm Äther und 1 l Wasser zugegeben und alles kräftig geschüttelt. Nach dem Überführen der Mischung in den Scheidetrichter wurden 3 Schichten erhalten; die untere sirupöse Schicht lieferte, im Vakuum über Schwefelsäure eingedampft, 53 g eines fast vollkommen weißen Tannins. Eine zweite Portion, in einer Menge von 100 g in Arbeit genommen, ergab, auf die gleiche Weise bearbeitet, 60 g Ausbeute. Die erhaltenen Quantitäten wurden vereinigt und nochmals auf die eben beschriebene Art bearbeitet, wobei 60 g Reinprodukt erhalten wurden. Bei der Analyse dieses Tannins wurden folgende Werte erhalten:

0.1969 g Subst.: 0.3925 g CO<sub>2</sub>, 0.0595 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 54.36, H 3.36.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab für:

$t = 20.2^\circ$ ,  $\alpha = +0.71^\circ$ ,  $l = 1$ ,  $c = 1.0009$ ; somit  $[\alpha]_D = +70.9^\circ$ .

III. Bei den Versuchen, das Handelstannin durch Fällung mittels Chlornatrium zu reinigen, wurde folgendes Resultat erhalten:

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 73, 882 [1898].

50 g Tannin (Kahlbaum) wurden in 500 ccm Wasser gelöst, zur Lösung 80 g Kochsalz in Form eines feinen Krystallpulvers zugegeben und der nach dem Lösen des Salzes ausgeschiedene flockige, grau gefärbte Niederschlag abfiltriert; zum klaren, fast ungefärbten Filtrate wurden alsdann 10 g Chlornatrium zugefügt, vom gebildeten Niederschlag durch Filtration getrennt und zur erhaltenen, fast farblosen Flüssigkeit nochmals 30 g Chlornatrium zugegeben. Der hierbei ausgeschiedene flockige Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, einige Male mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen, noch feucht in Essigäther gelöst und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 12 g.

Eine zweite Portion desselben Tannins, in einer Menge von 50 g nach der beschriebenen Methode der Reinigung unterworfen, gab eine Ausbeute von 13 g. Die ganze aus beiden Versuchen erhaltene Menge (= 25 g) wurde in 80 ccm Wasser gelöst, zur Lösung 30 ccm Äther zugegeben, die Mischung geschüttelt und nach dem Abscheiden derselben im Scheidetrichter, wobei sich 3 Schichten bildeten, die untere Schicht gesammelt und im Vakuum getrocknet. Der getrocknete Rückstand wurde nochmals einer gleichen zweimaligen Behandlung mit Wasser und Alkohol unterworfen, wobei 12 g Endprodukt erhalten wurden. Die Verbrennung dieses Tannins lieferte:

0.2298 g Sbst.: 0.4560 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 54.11, H 3.29.

Bei der Ermittlung des Drehungsvermögens wurden für dieses Tannin folgende Zahlenwerte erhalten:

$t = 21.6^\circ$ ,  $\alpha = +0.67^\circ$ ,  $l = 1$ ,  $c = 1.0320$ ; somit  $[\alpha]_D = +64.9^\circ$ .

Ein nach der gleichen Methode durch Kochsalzfällung gereinigtes Tannin (Schering) gab bei der Analyse folgende Werte:

0.2734 g Sbst.: 0.5404 g CO<sub>2</sub>, 0.0808 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 53.89, H 3.27.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens dieser Substanz ergab:

$t = 20.4^\circ$ ,  $\alpha = +0.71^\circ$ ,  $l = 1$ ,  $c = 1.1058$ ; somit  $[\alpha]_D = +64.3^\circ$ .

IV. Die Reinigung des Handelstannins durch Fällern mit Chloroform ergab Folgendes:

10 g Tannin (Schering) wurden in 30 ccm 95-prozentigem Alkohol gelöst, zur Lösung 500 ccm wasserfreier Essigäther und 500 ccm entwässerter Äthyläther gegeben und diese Mischung mit 800 ccm Chloroform versetzt. Die gebildeten hellbraunen Flocken, welche sich in kleiner Menge abgeschieden hatten, wurden abfiltriert; das Filtrat schied auf Zusatz von 300 ccm Chloroform weißliche Flocken ab, die von der Flüssigkeit abermals durch Filtrieren getrennt wurden; dasselbe lieferte auf Zusatz von weiteren 500 ccm Chloroform eine bedeutende Menge eines vollkommen weiß gefärbten, flockigen Niederschlags, der nach dem Sammeln auf dem Filter und Trocknen 7.5 g wog. Die erhaltene Substanz wurde nochmals unter Einhaltung der angeführten Mengenverhältnisse der Lösungs- und des Fällungsmittels der gleichen Bearbeitung unterworfen, wobei 5.7 g eines Präparats erhalten wurden, das sich in weißen Flocken ausschied. Diese Menge, einer nochmaligen Fällung, wie oben angegeben, unterworfen, lieferte schließlich 3.8 g eines vollkommen weißen Tannins, das bei der Analyse folgende Werte ergab:

0.1775 g Sbst.: 0.3516 g CO<sub>2</sub>, 0.0520 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 54.02, H 3.25.

Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens des Tannins wurden folgende Daten erhalten:

$t = 18.9^\circ$ ,  $\alpha = +0.83^\circ$ ,  $l = 1$ ,  $c = 1.0852^\circ$ : somit  $[\alpha]_D = +76.5^\circ$ .

Ein Tannin (Kahlbaum-Berlin), in einer Menge von 10 g der dreimaligen fraktionierten Fällung, wie beschrieben, durch Chloroform unterworfen, ergab ein Endprodukt in einer Menge von 4.5 g. Bei der Verbrennung dieses Präparats lieferten:

0.2063 g der bei 100° getrockneten Sbst.: 0.4085 g CO<sub>2</sub>, 0.0606 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 54.00, H 3.26.

Die Werte bei der Bestimmung des Drehungsvermögens waren folgende:

$t = 20.3^\circ$ ,  $\alpha = +0.87^\circ$ ,  $l = 1$ ,  $c = 1.1636$ : somit  $[\alpha]_D = +74.8^\circ$ .

Auf diese Weise wurde bei allen von mir angewandten Reinigungsmethoden des Handelstannins kein Präparat erhalten, das seiner Zusammensetzung nach der Digallussäure entsprach, welche bekanntlich nach M. Nierenstein<sup>1)</sup> mit dem Tannin zu identifizieren ist. Meine Versuche, in dem von mir gewonnenen Tannin die Anzahl der Carboxylgruppen nach der Methode von F. Fuchs zu bestimmen, schlugen fehl.

Außerdem machte ich die Beobachtung, daß das Tannin mit Phenylhydrazin Verbindungen eingeht, worüber ich in kürzester Zeit berichten werde.

St. Petersburg, 10./23. April 1909.

### 258. Otto Dimroth: Zur Kenntnis der Carminsäure.

(Eingegangen am 11. Mai 1909.)

In meiner Abhandlung ist bei der zweiten Korrektur, die nicht durch meine Hände ging, auf S. 1614 eine sinnwidrige Änderung des Textes vorgenommen worden, die ich hiermit berichtige.

Im dritten Absatz muß es heißen: »Die nähere Untersuchung ergab, daß dies Oxydationsprodukt die empirische Formel C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> besitzt, also 2 Kohlenstoffatome mehr im Molekül enthält als die Cochenillesäure« statt: »also — verdoppelt — 2 Kohlenstoffatome mehr enthalten würde als die Cochenillesäure«.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 78, 3015 [1908].