

gossen, darauf wurden noch 25 ccm Wasser und 175 ccm Methylalkohol zugegeben, filtriert und die klare Lösung im Sonnenlichte (am Fenster) stehen gelassen. Über Nacht hatte sich ein kleiner Krystallbüschel abgeschieden, und die Krystallisation dauerte weitere fünf Wochen fort. Das hierauf abgesogene Nitril wurde mit Wasser und Alkohol gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

0.3074 g Sbst.: 0.9146 g CO₂, 0.1687 g H₂O.

C₃₀H₂₆N₄ (442.2). Ber. C 81.41, H 5.93.

Gef. » 81.14, » 6.15.

Dieses Nitril schmilzt ganz unscharf bei 158—163° unter voller Zersetzung.

Auch Diketone sind befähigt, Bis-imino-nitrile zu liefern. Darüber, sowie über Bis-imino-säuren mit entfernteren Iminogruppen, hoffe ich demnächst berichten zu können.

Zum Schlusse ist es mir ein Bedürfnis, meinem hochgeehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. N. Zelinsky, für seine nützlichen Ratschläge und die mir stets bewiesene Güte meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

191. K. Feist: Über das Tannin.

[Mitteilung aus der Pharmazeutisch-chemischen Abteilung des Chemischen Universitäts-Laboratoriums (Prof. Naumann) zu Gießen.]

(Eingegangen am 4. Mai 1912.)

Die Frage nach der Konstitution des Tannins ist dadurch in ein neues Stadium getreten, daß es E. Fischer und K. Freudenberg¹⁾ gelungen ist, eine Verbindung aus Gallussäure und Glucose herzustellen, die tanninähnliche Eigenschaften besitzt. Eine Stütze für die glucosidische Natur des Tannins glaube ich²⁾ vor einigen Jahren erbracht zu haben, als ich in türkischen Galläpfeln die Anwesenheit einer krystallisierten Verbindung, die sich in je ein Molekül Gallussäure und Glucose spalten ließ, auffinden und sie auch in Handelstanninen von der gleichen Provenienz nachweisen konnte.

Unter gleichen Bedingungen habe ich dann auch aus chinesischen Galläpfeln einen krystallisierten Körper erhalten, dessen weitere Be-

¹⁾ B. 45, 915 [1912].

²⁾ Naturforscherversammlung, Cöln 1908. Ch. Z. 1908, 918.

arbeitung Hr. Heinrich Haun im hiesigen Laboratorium übernommen hat.

Bis dahin war der Glucosegehalt des Tannins noch höchst zweifelhaft. Meist wurde unter dem Einfluß der Arbeiten Schiffs angenommen, daß Glucose nur beigemischt, also in reinem Tannin nicht enthalten sei.

Es lag nun nahe, die krystallisierende Verbindung (Glucogallussäure) für den Zuckergehalt des Tannins verantwortlich zu machen. Ich hatte daraufhin Tannin durch systematische Extraktion von Galläpfeln nach Möglichkeit frei von Glucogallussäure dargestellt und auch in diesem Tannin bei der Hydrolyse die Anwesenheit von Glucose nachgewiesen.

Bei der Hydrolyse des Tannins zeigte es sich, daß die Hauptmenge der Gallussäure leicht, ein kleiner Teil aber schwerer abgespalten wurde. Eine ähnliche Beobachtung haben E. Fischer und K. Freudenberg (»Gerbstoff-Rest«) gemacht. Ich schloß daraus, daß Glucogallussäure vielleicht im Molekül des Tannins vorhanden sei, woran sich weitere Gallussäuremoleküle esterartig anschließen.

Im Anschluß an meine Publikation hatte damals M. Nierenstein¹⁾ das von ihm verwendete »Tanninum levissimum purissimum Schering« auf die Anwesenheit von Glucose geprüft und keine solche finden können. Ich hatte daraufhin sofort die gleiche Handelsmarke meinem Verfahren der Hydrolyse unterworfen und ebenfalls die Anwesenheit von Glucose feststellen können; während ich nach der Arbeitsweise von Nierenstein keine Glucose erhalten konnte, da diese beim Kochen in alkalischer Lösung zerstört worden war. Die Publikation dieses eines Versuches hatte ich bisher unterlassen, weil ich erst weiteres Material erhalten wollte.

E. Fischer und K. Freudenberg sind bei ihren analytischen Versuchen von Handelstannin ausgegangen, über dessen Ursprung keine Angabe gemacht ist. Wie ich nun gezeigt habe, enthält das aus türkischen Galläpfeln bereitete Tannin Glucogallussäure.

Ob sich auch die in den chinesischen Galläpfeln enthaltene, gut krystallisierende Substanz als eine ähnliche Verbindung erweisen wird, ist noch abzuwarten.

Die diese Stoffe liefernden Bäume gehören bekanntlich ganz verschiedenen Pflanzenfamilien an.

Durch die von den erwähnten Verfassern angegebenen Reinigungsverfahren wird die Entfernung dieser krystallisierten Verbindungen

¹⁾ Ch. Z. 1909, 126.

nur zum Teil gelungen sein. Namentlich beim 1. Verfahren (6-malige Extraktion des getrockneten Tannins mit Äther — ich habe wochenlang im Soxhlet extrahiert —) muß die Gluco-gallussäure in Lösung, also in das Tannin hineingegangen sein. Ebenso wird bei der 3. Methode (Reinigung über das Kaliumsalz) die Gluco-gallussäure zum Teil mit ausgefallen sein.

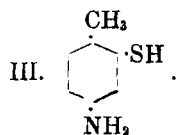
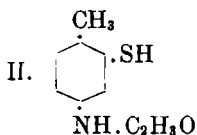
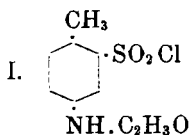
192. Th. Zincke und H. Rollhäuser: Über 4.2-Amino-tolyl-mercaptan.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 1. Mai 1912.)

Über Amino-mercaptane des Toluols liegen schon einige kurze Mitteilungen vor¹⁾, eingehend untersucht ist aber noch keine der hierher gehörenden Verbindungen.

Unsere Versuche beziehen sich auf das 4-Amino-tolyl-2-mercaptan (III), dessen Acetylverbindung (II) leicht aus dem Chlorid der 4.2-Acettoluidin-sulfosäure (I) dargestellt werden kann.



Die Acettoluidin-sulfosäure entsteht durch Sulfurieren von *p*-Acettoluid mit rauchender Schwefelsäure²⁾, wobei die Sulfogruppe in *meta*-Stellung zur Amidogruppe tritt. Der sichere Beweis hierfür wurde dadurch erbracht, daß eine Anzahl von Umwandlungsprodukten der Acetaminosäure — es sind die durch die Formeln III, IV, VI und VII ausgedrückten Verbindungen — auch von der 4.2-Nitrosulfosäure ausgehend dargestellt wurden; die Übereinstimmung war eine vollständige.

Die 4-Acettoluidin-2-sulfosäure geht schon beim Kochen mit Wasser in die 4.2-Toluidin-sulfosäure über, welche auf diese Weise leicht und bequem dargestellt werden kann.

¹⁾ Hoß, B. **14**, 492 [1881]; Jacobson und Ney, B. **22**, 908 [1889].

²⁾ Junghahn, B. **33**, 1366 [1900]; nähere Angaben fehlen.