

die isomer mit der vorigen ist, läßt sich durch folgende Formel ausdrücken:
 $C_8H_{11}O_2 + C_6H_4(NH_2)_2 = 2H_2O + C_{14}H_{18}N_2$.

$C_{14}H_{18}N_2$. Ber. C 78.50, H 8.41, N 13.08.
 Gef. » 78.62, » 8.43, » 13.01.

Die Verbindung ist ziemlich beständig und läßt sich aus Alkohol gut umkrystallisieren: die alkoholischen Lösungen färben sich nach einiger Zeit rot.

Wir haben uns bisher nur mit dem bei der Destillation mit Wasserdampf flüchtigen Anteil des ursprünglichen Rohprodukts beschäftigt. Der Rückstand von der Destillation hingegen, der durch Filtrieren von einem verharzten, braunen, dicken Öl getrennt war, lieferte uns nach dem Aussalzen mit kohlen saurem Kalium eine geringe ölige Abscheidung, die unter einem Druck von 15 mm zwischen 80° und 150° überging. Auch sie läßt sich fast vollständig wieder aus der wäßrigen Lösung mit Äther ausziehen. Das weitere Studium dieses Produkts muß einer erneuten Untersuchung vorbehalten bleiben: da nämlich nur der flüchtigste Anteil dieses Produkts die Knorr'sche Reaktion gibt, scheint es, als ob darin Verbindungen enthalten seien, die anderer Natur sind, als das vorher beschriebene Diketon.

Zum Schluß möchten wir noch der eifrigen Unterstützung des Hrn. Dr. Fedro Pirani, der wir uns wieder zu erfreuen hatten, dankend Erwähnung tun.

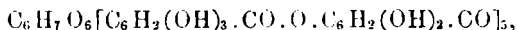
Bologna, 3. Mai 1912.

197. R. J. Manning und M. Nierenstein: Zur Konstitutionsfrage des Tannins.

[X. Mitteilung¹⁾.]

(Eingegangen am 2. Mai 1912.)

In Anbetracht der vor kurzem erschienenen Mitteilung von Emil Fischer und K. Freudenberg²⁾, die gefunden haben, daß das von ihnen untersuchte Tannin (Kahlbaum und Merck) 7—8 % Glucose enthält und daher annehmen, daß Tannin eine Penta-digalloyl-glucose,



ist, möchten wir Folgendes über unsere Erfahrungen bezügl. des Glucosid-Charakters des Tannins (Schering) mitteilen. Vor unge-

¹⁾ M. Nierenstein, B. **38**, 3641 [1905]; **40**, 917 [1907]; **41**, 77, 3015 [1908]; **42**, 1122, 3552 [1909]; **43**, 628 [1910]; A. **386**, 318 [1912]; **388**, 223 [1912].

²⁾ B. **45**, 915 [1912].

fähr zwei Jahren hat R. J. Manning¹⁾ aus dem chemischen Laboratorium der Universität Toronto (Canada) berichtet, daß ein nach Walden²⁾ gereinigtes Scheringsches Tannin beim Esterifizieren in Äthylalkohol zwei Pentaäthylester des Pentagalloyl-glucosids, $C_{41}H_{27}O_{21}(O.C_2H_5)_2 + 5H_2O$ und $+15H_2O$, geliefert hat, und hat s. Z. hieraus geschlossen, daß das Tannin ein Pentagalloyl-glucosid sei. Wir möchten schon hier darauf hinweisen, daß die Esterbildung, wie sie Manning gefunden hat, sich nicht mit der Auffassung des Tannins von Fischer und Freudenberg vereinbaren läßt.

Da, wie die Untersuchung von M. Nierenstein³⁾ ergeben hat, das Tanninum levissimum purissimum Schering⁴⁾ bei der Hydrolyse mit Alkali keinen Zucker liefert⁵⁾, so haben wir auch dieses von Nierenstein für seine Untersuchungen verwandte Tannin verestert, dabei erhielten wir aber nur Gallussäure-äthylester. Wir haben ferner nach der Isolierung des Esters das von der unveränderten Gallussäure durch Fällen mit Bleiacetat befreite Filtrat auf Zucker geprüft. Wir konnten so keine Spur eines Fehlingsche Lösung reduzierenden Produkts nachweisen. Man darf also allem Anschein nach nicht von jeweiligen Zuckerbefunden auf den allgemeinen Glucosid-Charakter des Tannins schließen.

Des weiteren erwähnen wir hier auch die Erfahrungen von Herzog und Renner⁶⁾, die bei der Hydrolyse des Methylotannins nach dem Ausäthern einen Rückstand erhielten, der »als optisch-inaktiv befunden wurde« und ferner die Ergebnisse von Sisley⁷⁾: »je suis tout absolument d'accord avec Nierenstein pour reconnaître que l'acide gallotannique n'est pas un glucoside«.

Bei der Esterifizierung des Tannins haben wir uns an die früher beschriebene Methode⁸⁾ gehalten. Zur weiteren Reinigung wurde je 1 g des Produkts in 15 ccm Aceton gelöst und mit 40 ccm Petroläther in je 10-ccm-Portionen fraktioniert gefällt. Jede Fraktion wurde aus Chloroform umkrystallisiert. Fraktionen I—III schmolzen bei 156—158°, dagegen lag der Schmelzpunkt der Fraktion IV bei 151—154°. Diese Fraktion enthielt unveränderte Gallussäure, von der sie

¹⁾ Am. 32, 1312 [1910]. ²⁾ B. 31, 3167 [1898].

³⁾ Ch. Z. 34, 126 [1909].

⁴⁾ Es sei hier besonders betont, daß Nierenstein für seine Arbeiten nur dieses Tannin verwendet hat.

⁵⁾ Das für die Mitteilungen VII, VIII und zum Teil IX verwandte Tannin wurde jedesmal auf Zucker geprüft und nach der Hydrolyse mit Alkali als zuckerfrei befunden.

⁶⁾ M. 30, 543 [1908]. ⁷⁾ Bl. [4] 5, 727 [1909]. ⁸⁾ Manning, l. c.

durch Behandeln mit Natriumcarbonat-Lösung, die mit Kohlensäure gesättigt war, befreit wurde¹⁾. Das so erhaltene Produkt schmolz dann bei 156—158°. Alle vier Fraktionen gaben mit Eisenchlorid eine ausgesprochene Blaufärbung.

0.1325 g Sbst.: 0.2638 g CO₂, 0.0574 g H₂O. — 0.1220 g Sbst.: 0.2450 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1640 g Sbst.: 0.3302 g CO₂, 0.0741 g H₂O. — 0.1254 g Sbst.: 0.2531 g CO₂, 0.0560 g H₂O.

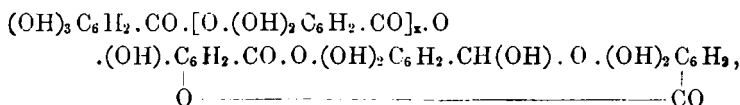
C₉H₁₀O₅. Ber. C 54.54,

H 5.05.

Gef. » 54.30, 54.76, 54.92, 55.04, » 4.81, 5.43, 5.02, 4.96.

Für Gallussäure-äthylester finden sich folgende Schmelzpunktsangaben: 141° (Etti)²⁾, 150° (Ernst und Zwenger)³⁾ und 158° (Grimaux)⁴⁾. Ein von uns dargestelltes Präparat schmolz scharf bei 157.5°, der Mischschmelzpunkt der Ester aus Gallussäure und Tannin lag bei 157—158°.

Wir teilen hier ferner die von uns beobachtete Rotationsabnahmen des Tannins beim Kochen im Wasserstoffstrom mit. Wir haben uns bisher diesen Vorgang als Mutarotation vorgestellt und dabei angenommen, daß das Polydigalloyl-leukodigallussäureanhydrid,



in die optisch schwächere Polydigalloyl-leukodigallussäure übergeht⁵⁾. Im Lichte der Arbeit von Fischer und Freudenberg könnte man diese Erscheinung auf das Tanninglucosid zurückführen, doch müßte man solchenfalls von diesem Glucosid erwarten, daß in ihm nicht alle Hydroxyle durch Gallussäurereste besetzt sind⁶⁾. Wir

¹⁾ Vor dem Reinigen mit Natriumcarbonat gab die Elementaranalyse folgende Werte:

0.1353 g Sbst.: 0.2564 g CO₂, 0.0673 g H₂O.

Gef. C 51.68, H 5.53.

²⁾ B. 11, 1882 [1878].

³⁾ A. 159, 28.

⁴⁾ Bl. 2, 94.

⁵⁾ Wir haben auch die elektrische Leitfähigkeitszunahme während der Säurebildung zu messen versucht. Die so erhaltenen Werte fielen aber so niedrig aus, daß wir von der Beschreibung dieser umständlichen Versuche absehen. Wir möchten hier auf den interessanten Befund von Fischer und Freudenberg (l. c.), daß die Acidität des Tannins $\frac{1}{10}$ derjenigen der Gallussäure und ca. $\frac{1}{5}$ der Digallussäure entspricht, verweisen. Dieses stimmt ziemlich gut auf Tetradigalloyl-leukodigallussäure (vergl. Nierenstein, A. 388, 250 [1912]), wodurch der Säurecharakter des Tannins in ungezwungener Weise eine Erklärung findet.

⁶⁾ Vergl. hierzu Rabe, B. 43, 2964 [1910].

wollen uns einstweilen einer definitiven Auffassung bezüglich des Vorganges enthalten, da wir, leider, das für diese Zwecke verwandte Tannin s. Z. nicht auf Zucker untersucht haben. Doch möchten wir noch hier erwähnen, daß wir bei Zusatz von einem Tropfen Pyridin zu einer alkoholischen Tanninlösung von $[\alpha]_D^{19} = 26.42^\circ$ einen sofort eintretenden Fall auf $[\alpha]_D^{19} = 13.8^\circ$ beobachtet haben. Wie der eine von uns gefunden hat, wird das Polydigalloyl-leukodigallussäureanhydrid durch Pyridin in die Polydigalloyl-leukodigallussäure umgewandelt¹⁾. Ähnliche Rotationsabnahmen gaben auch Zusätze von einem Tropfen Anilin und Chinolin. Die erhaltenen Werte waren für Anilin $[\alpha]_D^{19} = 19.30^\circ$ und für Chinolin $[\alpha]_D^{19} = 18.30^\circ$. Für das Mercksche Tannin finden Fischer und Freudenberg²⁾ in Alkohol $[\alpha]_D^{20} = 18.43^\circ$, Flawitzki³⁾ für ein Tannin der Firma Schering $[\alpha]_D^{17} = 22^\circ$.

Für die Rotations-Bestimmungen in wäßriger Lösung wurden die Tanninlösungen in einer Silberflasche mit Rückflußkühler aus Glas unter Einleiten von Wasserstoff gekocht und Gerbstoff- wie auch Rotations-Bestimmungen ausgeführt. Die Gerbstoffbestimmung geschah nach der Caseinmethode von Körner und Nierenstein⁴⁾. Sie ermöglicht unter Abzug der »Nichtgerbstoffe« die Berechnung des spezifischen Drehungsvermögens des Tanninmoleküls. Außerdem haben wir auch die »Nichtgerbstoffe«, d. h. denjenigen Teil, der nicht von Casein absorbiert wurde, auf Gallussäure durch Titrieren mit Kaliumpermanganat nach der Löwenhalschen⁵⁾ Methode quantitativ untersucht. Eine Reihe von Versuchen hatte nämlich ergeben, daß 10 ccm einer 0.1-prozentigen Lösung der unten angeführten Säuren folgende Mengen einer 0.05-prozentigen Kaliumpermanganat-Lösung unter Abzug des für den Indigo verbrauchten Permanganats verlangten: Gallussäure = 21.60 ccm, Digallussäure = 26.70 ccm und Leukodigallussäure = 28.10 ccm. Hierdurch war die Möglichkeit gegeben, die »Nichtgerbstoffe« quantitativ zu identifizieren. Außerdem haben wir in einigen Fällen größere Mengen der Nichtgerbstoffe dargestellt und sie auf ihre optische Aktivität untersucht. Die Untersuchung ergab, daß diese optisch-inaktiv waren, was also die Abspaltung von *d*-Leukodigallussäure (und auch von Glucose) aus dem Tanninmolekül ausschließt. Die Permanganatwerte ergaben ferner, daß die Nichtgerbstoffe nicht Digallussäure enthielten, so daß wir den Nichtgerbstoff-Zuwachs als Gallussäure⁶⁾ betrach-

1) Nierenstein, A. 388, 252 [1912].

2) l. c.

3) *R.* 31, 3167 [1898].

4) Ch. Z. 36, 31 [1911].

5) Vergl. Procter-Paeßler, Gerberei-chemische Untersuchungen S. 125, Berlin 1901.

6) Die »Nichtgerbstoff«-Menge einer größeren Menge 6 Stunden lang gekochter Lösung gab beim Auflösen in wenig Wasser und zweimaligen Umkrystallisieren schön krystallisierende Gallussäure. Kleine, bei 239–240°

teten. Für unsere Versuche verwandten wir eine 5-prozentige Tanninlösung; 10 ccm der Lösung gaben beim Eindampfen und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz einen Trockenrückstand = 0.4518 g (Durchschnitt aus 2 Bestimmungen). Für die »Nichtgerbstoff«-Bestimmung wurden 20 ccm der Lösung auf 100 ccm verdünnt und 30 Minuten mit 6 g Casein und weitere 15 Minuten mit 3 g Casein auf der Maschine geschüttelt. Die Lösung wurde 2—3-mal durch ein Bariumsulfatfilter filtriert und 50 ccm der Lösung eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das Rotationsvermögen wurde im 2-dm-Rohr bei 18° im Natriumlicht bestimmt. Nachstehende Tabelle gibt die so erhaltenen Werte.

h	Nichtgerbstoffe Gallussäure		Gerbstoffe Tannin g	Drehungsvermögen		Bemerkung, Nichtgerbstoffe	
	g ¹⁾	KMnO ₄ in ccm gef. ber.		abgelesen	spec. Drehung		
0	0.0244	53.40	52.70	0.4274	+5.83°	+68.22°	inaktiv
1	0.0267	56.20	57.70	0.4251	+5.65°	+66.45°	
2	0.0305	63.20	65.80	0.4213	+5.50°	+65.28°	inaktiv
3	0.0316	68.10	68.35	0.4202	+5.35°	+63.68°	
4	0.0349	74.70	75.40	0.4169	+5.30°	+63.57°	
5	0.0387	84.70	83.60	0.4131	+5.25°	+63.54°	
6	0.0425	90.60	91.80	0.4093	+5.20°	+63.53°	
7	0.0408	88.10	88.20	0.4110	+5.00°	+61.00°	inaktiv
8	0.0407	79.70	88.00	0.4111	+4.95°	+60.22°	
9	0.0489	102.00	107.10	0.4088	+4.91°	+60.04°	
10	0.0414	84.20	89.50	0.4104	+4.92°	+60.00°	inaktiv
11	0.0500	102.40	108.10	0.4018	+4.81°	+59.85°	
12	0.0532	112.60	115.10	0.3986	+4.77°	+59.84°	

Zum Schluß teilen wir noch unsere weiteren Erfahrungen bezüglich der Bildung von Gallamid aus Acetyl-tannin mit. Wie s. Z. berichtet wurde²⁾, sind die Analysen des so gewonnenen Gallamids zu niedrig ausgefallen, so daß Nierenstein seine Bildung als zweifelhaft betrachtet hat. Wie wir fanden, haftet dem so gewonnenen Gallamid eine höher schmelzende Substanz in Spuren an. Durch Auskochen mit essigsäurem Äthyl erhält man aber Präparate, die auf Gallamid gut stimmende Werte geben. Der Schmelzpunkt des

schmelzende Nadeln, die die für die Gallussäure charakteristischen Farbenreaktionen gaben.

0.1642 g Sbst.: 0.3002 g CO₂, 0.0572 g H₂O.

C₇H₆O₅. Ber. C 49.41, H 3.53.

Gef. » 49.83, » 3.83.

¹⁾ Mittel aus 2 Bestimmungen.

²⁾ Nierenstein, B. 43, 1688 [1910]; 45, 533 [1912].

so gewonnenen Gallamids liegt bei 244—245°, wie ihn auch Schiff und Pons¹⁾ gefunden haben, nicht aber bei 251—253°, wie Nierenstein²⁾ früher für Gallamid aus Acetyl-tannin angegeben hat³⁾.

0.1262 g Subst.: 0.2308 g CO₂, 0.0458 g H₂O.

C₇H₇O₄N. Ber. C 49.70, H 4.17.

Gef. » 49.80, » 4.03.

Bristol, Biochemisches Universitätslaboratorium.

198. Joh. Scheiber und Max Knothe: Zur Kenntnis der Chlor-camphernitrilsäure.

[Mitteilung aus dem Laborat. für angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. Mai 1912.)

Das letzte Heft der »Berichte« enthält eine Publikation des Hrn. J. Bredt⁴⁾ über die Umsetzung von Camphersäurechlorid und Chlor-camphersäurechlorid mit Ammoniak. Gelegentlich einer in anderem Zusammenhang demnächst mitzuteilenden Untersuchung haben wir über den gleichen Gegenstand gearbeitet, nachdem der eine von uns bereits vor mehr als zwei Jahren Hrn. A. Deutschland hierzu veranlaßt hatte. Die von uns⁵⁾ gewonnenen Ergebnisse decken sich mit denen des Hrn. J. Bredt und seiner Mitarbeiter, indem auch wir Entstehung von Campher-*sek.-tert.*-nitrilsäure (Schmp. 152°) bzw. Chlor-campher-*sek.-tert.*-nitrilsäure beobachteten. Die letztere Substanz erhielten wir aus verdünntem Alkohol in schimmernden Blättchen. Die Analysen ergaben:

C₁₀H₁₄O₂NCl. Ber. C 55.66, H 6.54, N 6.51, Cl 16.44.

Gef. » 55.76, 55.64, » 6.44, 6.73, » 6.79, » 16.33, 16.14,

wobei es sich zwecks Erlangung genauer Zahlen als notwendig erwies, die Verbrennungen in einem sehr langen Rohr auszuführen, da anderenfalls Kohlenoxyd entwich.

In Benzol zeigte die Säure doppelte Molekulargröße, während in Eisessig die erwarteten Werte resultierten:

C₁₀H₁₄O₂NCl. Ber. M 215.6. Gef. M 406—410 (Benzol), 206—211 (Eisessig).

Die von J. Bredt beschriebene Umwandlung in Camphanonitril (Schmp. 138—139° [unkorr.]) mittels wäßrigen Natriumcarbonats

¹⁾ B. 18, 487 [1885].

²⁾ B. 43, 1689 [1910].

³⁾ Die früher gefundenen Werte waren:

C 48.76, 48.95, 48.11, H 5.41, 4.84, 4.98.

⁴⁾ B. 45, 1419—1429 [1912].

⁵⁾ Bezüglich näherer Einzelheiten vergl. man die demnächst erscheinende Dissertation des Hrn. Knothe. Sch.