

# Zur Kenntnis des Methylotannins

von

**J. Herzig und V. Renner.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1909.)

Mit Rücksicht auf die in der letzten Zeit erschienenen Arbeiten über das Tannin wollen wir hiermit zur Wahrung dieses Arbeitsgebietes einige Tatsachen über das von Herzig und Tscherne<sup>1</sup> seinerzeit beschriebene Methylotannin veröffentlichen, obwohl sich möglicherweise manche Ergänzungen in der Zukunft als notwendig erweisen könnten.

Bei der amorphen Natur des Methylotannins kann der Beweis für die chemische Individualität nur dadurch erbracht werden, daß man bei jeder Darstellung die Verbindung immer wieder analysiert und so die Konstanz der analytischen Werte nachweist. Die Methoxylzahl schien uns in dieser Richtung empfindlicher als die bei der Elementaranalyse erhaltenen Daten, weil im Methoxylgehalt immerhin größere Differenzen vorauszusehen waren. Wir wollen nun bemerken, daß die Resultate bei der Elementaranalyse immer die gleichen waren wie die von Herzig und Tscherne bereits publizierten und über die Methoxylbestimmung soll folgendes mitgeteilt werden.

Seit der Publikation von Herzig und Tscherne ist das Methylotannin viermal aus dem Tannin puriss. pro analysi (Merck) hergestellt worden und die bei dieser Gelegenheit ausgeführten neun Bestimmungen lagen zwischen 37·2 und 37·9% OCH<sub>3</sub>. Die Grenzwerte der bereits publizierten fünf Analysen waren 37·23 und 37·69% OCH<sub>3</sub>.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 38, 989 (1905).

Es ließ sich nachweisen, daß das Methylotannin der weiteren Einwirkung von Diazomethan widersteht. Ein Produkt vom Gehalte von 37·78%  $\text{OCH}_3$  ist durch zwei Tage mit einem Überschuß von Diazomethan bei gewöhnlicher Temperatur behandelt worden und das Resultat war nur eine sehr geringe Änderung der Methoxylzahl. Gefunden: 38·28%  $\text{OCH}_3$ . Ein zweiter Versuch ergab wieder nur eine sehr geringe Erhöhung des Methoxylgehaltes (38·19%  $\text{OCH}_3$ ), wobei noch konstatiert werden konnte, daß eine weitere Behandlung sogar durch vier Tage ohne jede Wirkung war, indem gar keine Erhöhung des Methoxylgehaltes mehr eintrat.

Damit stimmen auch die Tatsachen überein, daß das Methylotannin sich weder bei der gewöhnlichen noch bei der reduzierenden Acetylierung verändern läßt. 1 g Methylotannin wurde mit 1 g Natriumacetat, 10 g Zn und 15 g Eisessig 3 Stunden gekocht; hierauf nach Zusatz von 15 g Anhydrid weitere 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das durch Versetzen mit Wasser erhaltene Produkt wurde durch Ausscheidung aus warmem Alkohol gereinigt und lieferte bei der Methoxylbestimmung 37·70%  $\text{OCH}_3$ . Auch im Schmelzpunkte zeigt sich keine Veränderung, wobei wir allerdings hervorheben müssen, daß der Schmelzpunkt des Methylotannins ziemlich unscharf ist (bei 115° weich und erst bei 125° vollkommen geschmolzen).

Eine Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat allein ergab dasselbe Resultat.

Für den Nachweis der Konstanz der Methoxylzahlen kommt noch ein Versuch in Betracht, der beschrieben werden soll. Methylotannin zersetzt sich nach Herzig und Tscherne unter Bildung von Tri- und Dimethyläthergallussäure. Diese Reaktion geht sehr langsam vor sich und wenn man den Versuch nach 5 bis 6 Stunden unterbricht, so ist ein großer Teil der Substanz noch nicht zersetzt. Es lag nahe, die noch nicht gespaltene Verbindung zu untersuchen. 8·61 g Methylotannin wurden durch 5 Stunden mit 300  $\text{cm}^3$  einer 10% wässrigen Kalilösung auf dem Wasserbade erwärmt. Während der ganzen Dauer des Erhitzens blieb das Methylotannin suspendiert in der Flüssigkeit und löste sich nur in dem Maße, als Zersetzung eintrat. Der ungelöst gebliebene Rück-

stand wurde abgesaugt, unter Wasser verrieben und im Wasser längere Zeit suspendiert gehalten. Dieser Rückstand wurde neuerdings abgesaugt, mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Phenolphthalein gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° in 300 *cm*<sup>3</sup> warmem Alkohol gelöst. Er betrug 57·6% des Ausgangsmaterials. Die aus dem Alkohol beim Erkalten sich ausscheidende Substanz war optisch aktiv, zeigte das Verhalten des unzersetzten Methylotannins und lieferte bei der Methoxylbestimmung 38·24% OCH<sub>3</sub>.

Diese Beobachtung wäre viel beweiskräftiger, wenn das Methylotannin während der Dauer der Operation in Lösung gewesen wäre. Ein dahin zielender Versuch, wobei wir eine partielle Zersetzung durch kurze Zeitdauer des Erhitzens erzielen wollten, mißlang, weil bei dem Hinzufügen der methylalkoholischen Kalilösung zu der warmen alkoholischen Lösung von Methylotannin sofort totale Zersetzung eintrat. Die Operation wird aber möglicherweise mit ungenügenden Mengen von Kali auch in alkoholischer Lösung gelingen.

Mit Rücksicht auf das eben mitgeteilte Material kann wohl mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß das Methylotannin eine einheitliche Verbindung darstellt oder daß im gegenteiligen Falle die Komponenten des Methylotannins nicht nur nahezu die gleiche elementare Zusammensetzung besitzen, sondern auch die gleiche Anzahl substituierbarer Hydroxylgruppen aufweisen.

### Optisches Drehungsvermögen.

Bei der Bestimmung der spezifischen Drehung des Methylotannins verschiedener Darstellung sind die Differenzen viel bedeutender als bei den Daten der Elementaranalyse und der Methoxylzahl. Wenn man bei der Behandlung des Tannins mit Diazomethan in ätherischer Lösung bis zum Ende der Einwirkung gelangt, so befindet sich ein Teil des gebildeten Methylotannins in Lösung, während ein mehr oder weniger geringer Teil als Bodensatz vorliegt. Arbeitet man die Lösung und die Ausscheidung getrennt auf, so besitzt das in Lösung befindliche Methylotannin eine größere spezifische Drehung als das ausgeschiedene; die Werte zeigen aber überhaupt nicht die

nötige Konstanz und ändern sich beträchtlich, wenn die Substanz in warmem Alkohol gelöst und in der Kälte ausgeschieden wird.

Die spezifische Drehung, welche bei einer Temperatur von 20 bis 22° in benzolischer Lösung bestimmt wurde, lag zwischen 6·55° und 16·03°. Dabei wiesen die Präparate nahezu den gleichen Methoxylgehalt auf; so zeigte die Verbindung von

$$[\alpha]_D = 7\cdot0^\circ \text{ einen Gehalt } 37\cdot22\% \text{ OCH}_3, \text{ während}$$

$$[\alpha]_D = 16\cdot05^\circ \text{ ein Gehalt von } 37\cdot78\% \text{ OCH}_3$$

entsprach. Die bisherige Versuchsreihe bedarf aber einer Wiederholung, und zwar hauptsächlich aus folgendem Grunde. Das bei der Behandlung mit Diazomethan erhaltene ursprüngliche Produkt bleibt als klebrige zähe Masse zurück und es ist daher, um die Substanz in eine handliche abfiltrierbare Form zu bringen, vor jeder Reinigung in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt worden. Nachträglich hat es sich aber gezeigt, daß die spezifische Drehung durch die Behandlung mit Eisessig bedeutend erhöht wird, wie folgender Versuch beweist.

Die Substanz ist mit der zwanzigfachen Menge Eisessig durch acht Stunden gekocht und dann erkalten gelassen worden. Die Lösung mit Wasser versetzt, gibt eine Ausscheidung, welche abfiltriert und so lange gewaschen wurde, bis Methylorange keine Reaktion geliefert hat. Bei der Unlöslichkeit dieser Verbindung wird wohl die Ausscheidung ziemlich quantitativ vor sich gegangen sein. Leider ist es verabsäumt worden, die ausgeschiedene Menge quantitativ zu bestimmen. Auf diesem Wege erhielten wir aus einer Substanz:

- I.  $[\alpha]_D = 7\cdot00^\circ$  eine von  $[\alpha]_D = 16\cdot05^\circ$ .  
 II.  $[\alpha]_D = 9\cdot24^\circ$  eine von  $[\alpha]_D = 15\cdot57^\circ$ .

Wir wollen hier gleich bemerken, daß eine Absorption oder chemische Bindung von Essigsäure als Ursache der Änderung der spezifischen Drehung uns unwahrscheinlich erscheint. Speziell die Absorption betreffend sei daran erinnert, daß die Verbindung vor der Bestimmung der Rotation bei 100° bis zur Konstanz getrocknet wurde. Von der Art der Bindung unab-

hängig müßte aber die Aufnahme von Essigsäure die Methylzahl nicht unbedeutend drücken, während sie im Gegenteil mit steigender spezifischer Drehung eher eine schwache Tendenz zum Steigen zeigt. Bei dem Versuch I. entsprach z. B.

$$[\alpha]_D = 7.00^\circ \dots\dots\dots 37.22\% \text{ OCH}_3.$$

$$[\alpha]_D = 16.05^\circ \dots\dots\dots 37.78\% \text{ OCH}_3.$$

Ein Zurückdrängen der spezifischen Drehung ist ebenfalls beobachtet worden, und zwar auf dem Wege des Ausfällens des Methylotannins aus alkoholischer Lösung, doch ist der Effekt hier nicht so evident und bisweilen ist kein Resultat zu verzeichnen. Als eine Verbindung  $[\alpha]_D = 14.67^\circ$  in warmem Alkohol gelöst wurde, fiel nach einer einmaligen Operation beim Erkalten eine Substanz  $[\alpha]_D = 13.15^\circ$  aus. Ebenso bei einer einmaligen Operation aus  $[\alpha]_D = 15.57^\circ$ ,  $[\alpha]_D = 12.88^\circ$ , hingegen bei einem dreimaligen Ausfällen aus  $[\alpha]_D = 13.57^\circ$  nur  $[\alpha]_D = 11.55^\circ$ . Dabei war die Dauer des Erhitzens scheinbar gleichgültig.

Die Resultate können möglicherweise in der Folge klarer und eindeutiger werden, wenn bei diesen Operationen auch die quantitativen Verhältnisse der ausgeschiedenen Substanzen zu den in der Lauge gebliebenen ermittelt sein werden. Auch in dieser Richtung gedenken wir die Versuche noch weiter zu verfolgen. Wir möchten nur noch bemerken, daß in zwei Fällen die Substanz aus der alkoholischen Lauge eine größere spezifische Drehung aufwies als die direkte aus Alkohol ausgeschiedene.

Die spezifische Drehung und ihre Änderung ist bei dem Tannin selbst von Walden<sup>1</sup> sehr gründlich studiert worden. Seine Studien haben ihn dazu geführt, das Tannin als ein Gemisch verschiedener chemischer Verbindungen anzusprechen. Dieser Schluß hat für das Methylotannin keine volle Gültigkeit und es ist immerhin denkbar, daß diese Substanz sich trotz der Variation der spezifischen Drehung als ein chemisches Individuum erweisen wird.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 30, 3151 (1897).

### Zersetzung mit Kali.

Herzig und Tscherne beschreiben die Zersetzung mit Kali und teilen mit, daß sie dabei eine krystallinische Masse erhalten haben, aus welcher sich die Trimethyläthergallussäure und die Dimethyläthergallussäure von Herzig und Pollak darstellen ließ. Das Zersetzungsprodukt betrug roh 90% des Ausgangsmaterials und sie bemerken außerdem, daß die Triäthersäure in überwiegender Menge vorhanden zu sein scheint.

Diese Verhältnisse haben wir noch genauer zu studieren gesucht und außerdem war unser Streben hauptsächlich darauf gerichtet, die eventuell neben den Äthersäuren noch entstehenden Substanzen zu isolieren.

Bei der Wiederholung dieser Versuche ist der Zusatz von Alkohol vermieden und das Methylotannin nur mit einer wässrigen 10% Kalilösung behandelt worden; auf 1 g Substanz kamen zirka 40  $cm^3$  der Lösung in Anwendung. Nach einigen Stunden ist von der unzersetzten Substanz abfiltriert und gut gewaschen worden. Die hellgelbe alkalische Lösung angesäuert gibt an Äther das Gemisch der Äthersäuren ab und es ist das Ausschütteln mit Äther so lange wiederholt worden, bis er bei dem Abdunsten keinen Rückstand hinterließ. Der Äther wurde mit wenig Wasser gewaschen und dann abdestilliert. Der Rückstand betrug bei den Versuchen

- I. aus 6.5 g Methylotannin 5.60 g,
- II. aus 8.0 g Methylotannin 6.92 g.

Bei I. wurden daher 86.1%, bei II. 86.5% des Methylotannins an Äthersäuren gewonnen. Es entsteht nun die Frage, ob dieses Gemisch wirklich nur aus Tri- und Dimethyläthergallussäure besteht und weiterhin war die Verlässlichkeit dieser quantitativen Bestimmungsmethode trotz der Konstanz der Zahlen noch zu prüfen. Was den ersten Punkt betrifft, so ist darauf hinzuweisen, daß die Herstellung der Äthersäuren ganz glatt gelungen ist und daß Herzig und Tscherne seinerzeit keine Beobachtung gemacht haben, die auf eine weitere Substanz als Bestandteil dieses Gemisches hingedeutet hätte.

Hinzugefügt möge noch werden, daß nach unserer Erfahrung das Gemisch optisch inaktiv ist und die Elementaranalyse und die Methoxylzahl des rohen Gemisches ebenfalls nur diese Bestandteile indizieren, die Methoxylzahl allerdings mit deutlichem Hinweis auf das Prävalieren der Triäthergallussäure. Die gefundenen Zahlen waren 55·36% C und 5·61% H. Die Werte für Methoxyl waren bei Versuch I. 38·78% OCH<sub>3</sub>, bei Versuch II. 38·87% und 38·95% OCH<sub>3</sub>. Wie folgende Zusammenstellung zeigt, ist das Verhältnis 2:3 wahrscheinlich gemacht.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für Di: Triäthergallussäure	
		1:1	2:3
C.....	55·36	55·57	55·77
H.....	5·61	5·35	5·41
OCH <sub>3</sub> ....	$\left\{ \begin{array}{l} 38·78 \\ 38·87 \\ 38·95 \end{array} \right.$	37·58	38·84

Ein dritter Versuch ergab sogar die Methoxylzahl zu 39·52%, welche das Verhältnis 2:4 andeuten würde, die theoretisch hierfür geforderte Zahl ist 39·67% OCH<sub>3</sub>. Bei den geringen Differenzen wird sich das Verhältnis mit Sicherheit auf diesem Wege überhaupt wohl kaum ermitteln lassen, aber wir halten aus anderen Gründen 2:4 wahrscheinlicher als 2:3. Andererseits wollen wir betonen, daß wir diese Frage jetzt entschieden noch nicht für spruchreif erachten.

Da, von der Gewichtsvermehrung durch die bei der Zersetzung vor sich gehende Wasseraufnahme abgesehen, noch beiläufig 14% des Methylotannins fehlten, konnte man daran denken, daß dies auf Rechnung der leichten Zersetzlichkeit der Diäthersäure zu setzen ist und möglicherweise doch das Verhältnis 1:1 besteht.

Um Klarheit zu schaffen, wurden 4·6395 g des Äthersäuregemisches vom Methoxylgehalte 38·87% respektive 38·95% in 470 cm<sup>3</sup> der 10% Kalilösung gelöst und durch vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Lösung bis zuletzt hellgelb blieb. Nach dem Erkalten und Ansäuern ist dann in derselben Art wie früher mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt

worden. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers wog, bei 100° getrocknet, 4·33 g und der Methoxylgehalt wurde mit 38·93% gefunden. Die Methoxylzahl hat sich also gar nicht geändert und demzufolge ist auch das Verhältnis der Äthersäuren zu einander gleich geblieben. Die Diäthersäure ist also jedenfalls nicht zersetzlicher als die Triäthersäure.

Hingegen wurden nur 93·32% der Äthersäure wieder gewonnen und es ergibt sich daher ein Verlust von 6·68%. Dieser Verlust kann von einer gleichmäßigen Zersetzung der Di- und Triäthersäure herrühren oder von einer nicht ganz quantitativen Extraktion. Letztere Möglichkeit hielten wir für wahrscheinlicher, aber wir haben, um auch in dieser Richtung Anhaltspunkte zu gewinnen, 3·6139 g des gleichen Gemisches (38·87%, 38·95% OCH<sub>3</sub>) in der bereits oft beschriebenen Weise mit 360 cm<sup>3</sup> der Lauge anstatt wie oben durch vier Stunden, acht Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der Verlust müßte, die gleichmäßige Zersetzung beider Säuren vorausgesetzt, wenn auch nicht der Dauer des Erhitzens entsprechend doppelt so groß, jedenfalls größer ausfallen als im vorgehenden Versuche. Tatsächlich wurden nun 3·40 g wiedergewonnen und die Methoxylbestimmung ergab einen Gehalt von 39·07% OCH<sub>3</sub>.

An Äthersäuren sind also 94·08% wiedergewonnen worden, so daß der Verlust eher kleiner geworden war (5·92% bei acht Stunden gegen 6·68% bei vier Stunden). Dabei ist außerdem das relative Verhältnis der beiden Äthersäuren das gleiche geblieben. Es sei noch hervorgehoben, daß in beiden Versuchen das Gemisch der Äthersäuren sich als aschenfrei erwies.

Man kann daher mit einiger Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen, daß beide Äthersäuren gegen Kali widerstandsfähig sind und daß weiterhin die Triäthergallussäure in überwiegender Menge entsteht. Letztere Tatsache wird sich übrigens möglicherweise, wenn eine größere Menge der Äthersäuren vorliegen wird, auch noch durch die exakte quantitative Darstellung der Triäthersäure erhärten lassen.

Den Grad der Sicherheit der quantitativen Bestimmung der Äthersäuren betreffend, möchten wir folgendes bemerken.

Daß in allen Fällen ziemlich gleichmäßig operiert wurde, beweist die Konstanz der Zahlen in den beiden Versuchsreihen (86·1%, 86·5% bei der Zersetzung des Methylotannins, 93·32% und 94·08% bei den Versuchen zur Zersetzung der Äthersäuren). Ferner liegt kein Grund zur Annahme vor, daß der Fehler bei der Zersetzung des Methylotannins ungefähr dreimal so groß sein sollte als bei dem Gemisch der Äthersäuren. Mit größerer Wahrscheinlichkeit kann damit gerechnet werden, daß der Verlust in beiden Fällen nahezu der gleiche war, so daß bei der Aufspaltung des Methylotannins, von dem bei der Zersetzung addierten Wasser abgesehen, ungefähr 6 bis 8% von den Reaktionsprodukten noch fehlen würden.

Durch Verbesserung bei der Extraktion wird sich übrigens möglicherweise die quantitative Bestimmung der Äthersäuren in der Folge genauer gestalten.

Wir haben begreiflicherweise die mit Äther ausgeschüttelte Lösung noch genauer untersucht und können nur sagen, daß sie noch organische Substanz enthielt, aber als optisch inaktiv befunden wurde. Obwohl wir die Versuche von Feist,<sup>1</sup> welche neuerdings die Glucosidnatur des Tannins in den Vordergrund stellten, als sehr beachtenswert und mit den von uns bis jetzt ermittelten Tatsachen ziemlich vereinbar halten, haben wir doch nicht erwartet, bei der Zersetzung mit Kali den Zucker nachweisen zu können, aber wir haben überhaupt gar keine Verbindung isolieren können.

Bei der Zersetzung mit Kali haben wir übrigens einmal mit Phosphorsäure angesäuert und destilliert. Dabei hat es sich gezeigt, daß keine irgendwie nennenswerte Menge einer flüchtigen organischen Substanz entstanden war.

Zersetzungen mit Säuren oder Enzymen sind uns vorläufig noch nicht gelungen.

Hiermit sind die Beobachtungen, die mitgeteilt werden können, erschöpft. Sie sind für die Aufklärung der Konstitution des Methylotannins, wie uns scheint, sehr wichtig, aber andererseits in mancher Hinsicht noch einer Ergänzung bedürftig. Wir hätten mit der Publikation vielleicht noch gewartet, wenn

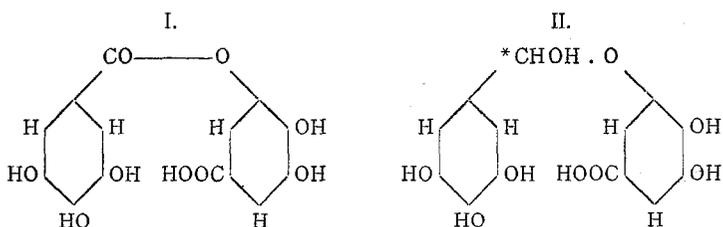
---

<sup>1</sup> Zentralblatt, 1908, II, 1352; Chem. Ztg., 32, 918 (1908).

nicht die Gefahr vorliegen würde, daß das Methylotannin überhaupt in Vergessenheit geraten könnte. So hat Nierenstein in den letzten Arbeiten das Methylotannin nicht nur nicht berücksichtigt, sondern auch gar nicht erwähnt. Bei dieser Gelegenheit sei auch daran erinnert, daß Herzig und v. Broneck<sup>1</sup> unabhängig von Nierenstein und nach einer anderen Methode Ellagsäure aus Tannin hergestellt haben, und zwar durch Einleiten von Luft in die ammonialische Lösung. Mit Rücksicht auf die Zeit der Veröffentlichung gebührt aber Nierenstein für die Tatsache der Herstellung von Ellagsäure aus Tannin die Priorität.

Wenn wir uns nun den aus den oben mitgeteilten Tatsachen zu ziehenden Schlüssen zuwenden, so möchten wir, nachdem vielleicht nicht alle Tannine gleichwertig sind, uns nur auf das beschriebene Methylotannin, welches jedenfalls von dem Hauptbestandteil des Tannins von Merck herrührt, beschränken. Die nun folgende Kritik bezieht sich also auf die Arbeiten von Nierenstein<sup>2</sup> nur insoweit, als er zwei Substanzen ganz allgemein als Bestandteile des Handelstannins annimmt.

Vergleicht man nun die von uns konstatierten Tatsachen mit den von Nierenstein für die beiden Bestandteile aufgestellten Konstitutionsformeln I. und II., so begegnet man großen Schwierigkeiten.



I. verlangt als Pentamethylderivat 39·56%, als Hexamethyläther 45·81%  $\text{OCH}_3$ . Bei II. sind die Zahlen fast dieselben, weil ja zwischen I. und II. nur eine Differenz von  $\text{H}_2$  vorliegt. Da nun die zahlreichen Bestimmungen 37·2 bis

<sup>1</sup> Monatsheft f. Chemie, 29, 263 (1908).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 38, 3641 (1905); 40, 917 (1907); 41, 77 und 3015 (1908); 42, 1122 (1909). Chem. Ztg., 31, II, Nr. 72 (1907); 34, Nr. 15 (1909).

38·4% ergaben, so könnte man mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Darstellung und die amorphe Natur die kleine Differenz vernachlässigen und das Methylotannin als Pentaäther von I. oder II. oder als ein Gemenge beider Substanzen ansehen. Danach wäre bei I. noch eine Hydroxylgruppe frei, während bei II. deren zwei frei vorhanden sein müßten. Den am asymmetrischen Kohlenstoff bei II. befindlichen Hydroxylrest könnte man sich fürs Erste als gegen Diazomethan nicht reaktionsfähig denken. Es ist aber sehr fraglich, wie sich die Gruppe —CHOH— bei der Zersetzung mit Kali verhalten würde und wenn wir selbst annehmen, daß auch hier der Pentaäther glatt zwei Äthergallussäuren liefern würde, so ist doch so viel sicher, daß sowohl bei I. als auch II. die Karboxylgruppe frei sein muß, wenn Triäther- neben Diäthergallussäure entstehen soll. Daß nun aber fünf Hydroxylgruppen methyliert werden, während die Karboxylgruppe intakt bleibt, halten wir für sehr unwahrscheinlich. Außerdem dürfte das Methylotannin in diesem Falle in Alkali nicht unlöslich sein. Endlich muß nach der Annahme von Nierenstein ein Überwiegen der Triäthersäure ganz ausgeschlossen werden. Wir wollen hoffen, daß beiderseitige weitere Studien in dieser Richtung eine größere Übereinstimmung schaffen werden.

Es soll noch hervorgehoben werden, daß die Annahmen von Nierenstein sich auch mit den Resultaten von Walden,<sup>1</sup> die Leitfähigkeit betreffend, nicht in Übereinstimmung bringen lassen. Durch Vergleiche der Leitfähigkeit des Tannins mit der Digallussäure kommt Walden zu dem Schlusse, daß »wir es hier mit zwei ganz verschiedenen Substanzen zu tun haben«. In bezug auf die Leitfähigkeit müßte aber eigentlich die Substanz II sich ähnlich verhalten wie I, so daß der Schluß von Walden auch für diese Verbindung gelten müßte.

Für sehr wichtig würden wir den Nachweis erachten, daß das Pentaacetyltannin von Nierenstein (Schmelzpunkt 203 bis 206°) tatsächlich optisch inaktiv ist. Weiterhin wäre für die Diskussion die Angabe sehr erwünscht, ob bei den späteren Versuchen das Verhältnis des Pentaacetyltannins zu dem

<sup>1</sup> Berl. Ber., 31, 3170 (1898).

Pentaacetyleukotannin ähnlich war, wie für die ersten Versuche angegeben (aus 5 g des Gemisches 4·2 g, 4·35 g, 4·3 g Pentaacetyleukotannin). Endlich wäre es auch sehr wertvoll zu erfahren, ob die beiden Acetylprodukte auch aus Tannin von verschiedener Provenienz erhalten wurden.

---

Einzelne Beobachtungen und Analysen in dieser Arbeit rühren von Herrn Dr. Tichatschek her, dem wir hiermit unseren besten Dank sagen.

---

Diese Arbeit ist mit Hilfe einer Subvention der k. Adademie der Wissenschaften ausgeführt worden.

---