

zu bringen war, und der vielleicht schon wieder zum Teil aus dem Anhydrid bestand. Durch Erhitzen ging er völlig in dasselbe über.

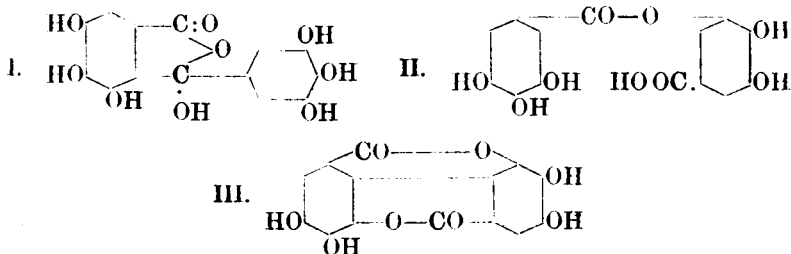
Ich gedenke, diese Arbeit noch nach den verschiedensten Richtungen hin fortzusetzen.

Hrn. Prof. Tafel möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für zahlreiche Anregungen aussprechen.

128. M. Nierenstein: Zur Konstitutionsfrage des Tannins. II ¹⁾.

(Eingegangen am 22. Februar 1907.)

Dekker ²⁾ hat vor kurzem für das Tannin verschiedene Formeln vorgeschlagen und seine Phthalsäureanhydridformel (I) der alten Digallussäureformel (II) zur Seite gestellt, es soll nämlich diese mit dem, was man von dem Tannin kennt, in gutem Einklang stehen.



Schon an anderer Stelle habe ich ³⁾ darauf hingewiesen, dass die Dekkersche Formel für das Tannin mehr oder weniger tinktorales Vermögen beansprucht, was nicht der Fall ist.

Wie ich nun des weiteren finde, bildet das Tannin zwei charakteristische Acetylverbindungen, von denen nur eine bei der Oxydation in essigsaurer Lösung mit Kaliumpersulfat Ellagsäure (III) gibt. Wäre es daher noch nicht verfrüht, die Digallussäureformel, die mit Ausnahme der Konstanz des Drehungsvermögens und der Dekkerschen Beobachtung der Anwesenheit von 6 acetylierbaren Hydroxylen das Verhalten des Tannins aufs beste erklärt, zu verwerfen?

20 g Tannin wurden in 300 ccm Wasser gelöst und mit Kochsalz ausgesalzen. Diese Reinigungsmethode wurde zweimal wiederholt und das trockne Produkt nach längerem Trocknen durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert, das Acetylprodukt mit Wasser ausgefällt

¹⁾ Diese Berichte **38**, 3641 [1905].

²⁾ ibid. **39**, 2497, 3784 [1906].

³⁾ Chem.-Ztg. **1906**, N. 89, Vol. II.

und nach sorgfältigem Trocknen in Essigsäureanhydrid gelöst und scharf aufgeköcht. Man erhält so ein weißes amorphes Pulver, Schmp. 146°. (Für Acetyltannin sind folgende Schmelzpunkte angegeben: Trimble 139°, Nierenstein 129—131°, Dekker 129°). Das Acetylprodukt wurde behufs Reinigung von Triacetyl-gallussäure mit heißem Toluol extrahiert, wobei eine beträchtliche Menge Triacetyl-gallussäure¹⁾ erhalten wurde. Das so gereinigte Acetylprodukt gab folgende Acetylwerte (nach A. G. Perkins Methode).

$C_{14}H_6O_9(COCH_3)_5$. Ber. 40.11.

$C_{11}H_5O_8(COCH_3)_6$. » 44.41.

Gef. 42.56. 41.07, 41.00, 41.60.

Die Werte stimmen für 5 Hydroxyle besser als für 6 Hydroxyle, außerdem verlangt die Dekkersche Formel 7 Hydroxyle. Ich habe mich an der Mandelsäure überzeugen können, daß man beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylprodukt aus Benzol in schönen Nadeln krystallisierend, vom Schmp. 103° erhält (Acetylwerte 23.65%, 23.42%. Ber. 23.88%), so daß man auch beim Tannin eine Acetylbildung erwarten kann. Dagegen ist eine Fernwirkung der Carbonylgruppen bisher nur beim Methylieren beobachtet worden.

Das Acetylprodukt wurde in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Man erhält so ein Produkt, das bei 203—206° (A) schmilzt. Beim Einengen scheidet sich ein weißes, bei 166° schmelzendes Pulver ab (B). 5 g des Gemisches gaben 4.2 g, 4.35 g, 4.3 g B. Oxydiert man das als A bezeichnete Produkt mit Kaliumpersulfat in essigsaurer Lösung nach der von A. G. Perkin und Nierenstein für Gallussäure beschriebenen Methode, so erhält man Ellagsäure, die aus Pyridin in schönen, gelben Nadelchen krystallisiert.

$C_{14}H_6O_8$. Ber. C 55.62, H 1.98.

Gef. » 55.12, » 2.03.

¹⁾ Für Triacetyl-gallussäure werden 151° (Schiff, Ann. d. Chem. **163**, 210) und 165—166° (Böttlinger, diese Berichte **17**, 1503 [1884]) angegeben. Wie ich nun finde, ist 165—166° der richtige Schmelzpunkt, da niedrig schmelzende Produkte immer noch die Eisenchloridreaktion geben. Acetylwerte des bei 165—166° schmelzenden Produktes sind: 43.62%, 43.58%, 43.49%. Ber. 43.73%. Im allgemeinen scheint die Eisenreaktion ein gutes Hilfsreagens für volle Acetylierung zu sein, so z. B. finde ich, daß Acetyl-salicylsäure, die nach Kraut (Ann. d. Chem. **150**, 9) bei 118°—118.5° schmilzt und die Eisenfärbung gibt, ihren Schmelzpunkt bei 124.5° hat und keine Eisenfärbung gibt. Acetylwerte 23.80%, 23.83%. Ber. 23.88%. Es sei hier noch bemerkt, daß die Sisleysche Diacetyl-gallussäure nicht vollständig acetylierte Triacetyl-gallussäure ist. Acetylwerte 30.12%, 30.08%. Ber. für Diacetyl-gallussäure 33.83%. Man kann diese sogenannte Diacetyl-gallussäure durch Extraktion mit Toluol von der unacetylierten Gallussäure trennen.

Das Tetraacetylprodukt schmolz bei 342°. Acetylwerte von A gaben:

$C_{14}H_8O_9(COCH_3)_4$. Ber. 40.11. Gef. 40.62, 40.12.

Beim Verseifen mit 1½-proz. Schwefelsäure bildete sich glatt Gallussäure. Dagegen ergab B bei der Oxydation ein einstweilen noch nicht mit Sicherheit festgestelltes Produkt. Die Acetylwerte waren 41.72%, 42.63%, 42.96%, was wiederum in nächster Nähe von 5 Hydroxylen liegt.

Die Annahme, daß wir in B die aktive Substanz zu suchen haben, und daß A eine Digallussäure sei, liegt nicht fern. Da bekanntlich Formaldehyd mit Phenolen und aromatischen Oxycarbonsäuren Kondensationsprodukte gibt, die sich wie Tannin verhalten (Bayer. Nierenstein), und da auch solche Kondensationsvorgänge sich in der Ökonomie der Pflanzen abzuspielen scheinen (Drabble und Nierenstein)¹⁾, so ist es nicht ausgeschlossen, daß B ein ähnliches Produkt sei. Eine der Oxyaurincarbonsäuren kann ja ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

The Biochemical Department, University of Liverpool.

129. H. Bauer und H. Moser: Zur Natur der Kohlenstoff-doppelbindung. Addition von Brom.

[II. Mitteilung.]

(Eingegangen am 28. Februar 1907.)

Vor einiger Zeit²⁾ hat der eine von uns schon darauf hingewiesen, daß die Fähigkeit einer Äthylenbindung, Brom zu addieren, wesentlich bedingt ist durch die chemische Natur der in dem Schema $\begin{matrix} R & & R \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ R & & R \end{matrix}$ die R ersetzenden Radikale. Es haben sich bei der qualitativen Beurteilung dieser Frage gewisse Radikale in eine Reihe bringen lassen, welche in ihrer Wirkungsweise durch folgende Anordnung ausgedrückt ist:



Bei der hierdurch notwendig gewordenen Untersuchung zahlreicher Äthylenverbindungen auf ihre Additionsfähigkeit konnte man in ver-

¹⁾ Biochemical Journal **2**, 96 [1907].

²⁾ H. Bauer, diese Berichte **37**, 3317 [1904]; Journ. für prakt. Chem. [2] **73**, 201.