

**626. M. Nierenstein: Zur Constitutionsfrage des Tannins.**

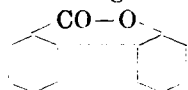
(Eingegangen am 21. October 1905.)

Das Tannin wird einstweilen noch immer meist als Digallussäure betrachtet. Gegen diese Formel wird sein hohes Molekulargewicht<sup>1)</sup> und Drehungsvermögen<sup>2)</sup> angeführt. Zieht man nun aber auch die neueren Arbeiten von J. Herzig und R. Tscherne<sup>3)</sup>, sowie auch von O. Rosenheim<sup>4)</sup> in den Kreis der Discussion, und nimmt man mit Rosenheim und Schidrowitz<sup>5)</sup> für Tannin eine Rotation von  $75.2^\circ$  als constant an, so findet man, dass beim Methyliren mit Diazomethan (Herzig und Tscherne) das Drehungsvermögen auf  $35.5'$  und mit Dimethylsulfat (Rosenheim), also bei Anwesenheit von Alkali, auf  $20'$  sinkt. Es liegt hier zwar die Vermuthung nahe, dass solches im Grossen und Ganzen auf hartnäckig anhaftende Zuckerart zurück zu führen sei, aber diese bestätigt sich nicht.

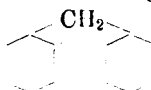
Dagegen sprechen für die Auffassung des Tannins als Digallussäure:

1. Der Zerfall des Tannins in Gallussäure.
2. Der Zerfall des Herzig-Tscherne'schen Methylotannins in Dimethyl- und Trimethyläther der Gallussäure.
3. Das Auftreten von Diphenylmethan bei der Zinkstaubdestillation.

Nachdem C. Graebe<sup>6)</sup> und auch A. G. Perkin und ich<sup>7)</sup> bei verschiedenen Verbindungen von der Constitution I gefunden haben,

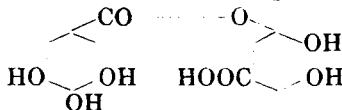


I.

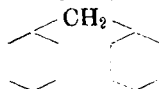


II.

dass sie bei der Zinkstaubdestillation Fluoran (II) geben, war es zu erwarten, dass das Tannin als Digallussäure III in Diphenylmethan IV



III.



IV.

<sup>1)</sup> P. Walden, diese Berichte 30, 3151 [1897]; 31, 3167 [1898]; 32, 1613 [1899].

<sup>2)</sup> F. Flawitzki, Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 32, 362; 30, 339; P. Walden, loc. cit.: O. Rosenheim und P. Schidrowitz, Journ. chem. Soc. 1898, 873.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 939 [1905].

<sup>4)</sup> Proc. chem. Soc. 1905, 157.

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. 1898, 878.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 36, 212 [1903].

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. 1905, 1412.

übergehen würde. Auf gütigen Hinweis von Hrn. A. G. Perkin hatte ich s. Z. Versuche in dieser Richtung hin angestellt; ich spreche ihm gleich an dieser Stelle meinen tiefsten Dank für seinen guten Rath aus.

Die Zinkstaubdestillation wurde in einer langhalsigen Eisenretorte vorgenommen und das nach Orangen riechende Oel unter Eiskühlung aufgefangen. Nach einigem Stehen erstarrte das Oel nur theilweise; es wurde auf der Saugpumpe abfiltrirt. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Chloroform schieden sich kleine Täfelchen ab, die bei 26—27.5° schmelzen und bei 260° sieden. (Diphenylmethan: Schmp. 27°, Sdp. 262°.)

0.1742 g Sbst.: 0.6099 g CO<sub>2</sub>, 0.1109 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 92.91, H 7.14.

Gef. » 92.42, » 7.51.

In der gleichen Absicht wurde noch das nach A. Einhorn und H. Pfeiffer<sup>1)</sup> dargestellte Salicylid der Zinkstaubdestillation unterworfen; auch hier erhält man aus Chloroform bei 26.5° schmelzende Täfelchen (schwach gelb gefärbt).

Des weiteren gedenke ich, die α-Digallussäure (Schiff), β-Digallussäure (Böttinger) und auch ein von mir nach der Einhorn-Pfeiffer'schen Methode dargestelltes Gallid näher zu untersuchen.

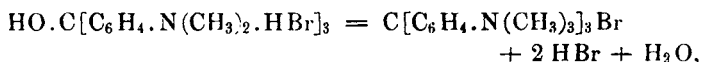
University College of Wales, Aberystwyth

## 627. J. Sand: Salze der Krystallviolettgruppe,

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Das Carbinol des Krystallviolettcs vereinigt sich bei Wasserabschluss und in der Kälte mit gasförmigem Bromwasserstoff zu einem farblosen Salze der Formel HO.C[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.HBr]<sub>3</sub>, das von A. Hantzsch<sup>2)</sup> dargestellt und untersucht worden ist. Die im ersten Augenblicke farblose Lösung dieses »Carbinoltrisalzcs« zersetzt sich mit messbarer Geschwindigkeit in das Monofarbsalz und Bromwasserstoffsäure nach der Gleichung:



und es war für anderweitige Berechnungen über Hydratationsgleichgewichte in Farbsalzlösungen nothwendig, ausser den von Gerlinger<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2951 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 753 [1900].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 3958 [1904].