

Längsschnitte sehen wir sie in der Richtung der Kanalaxe gestreckt. An allen Stellen, wo eine Teilung der secernierenden Zellen eingetreten ist, sind dieselben, besonders nach der Sekretraumseite, gewölbt. Ihr Inhalt ist feinkörnig, ihre Größe und Form weicht von den benachbarten Gewebszellen bedeutend ab. Sie enthalten kein Mangostin.

## Über einige Abkömmlinge des Tannins.

Von Dr. Carl Boettinger.

(Eingegangen den 18. VI. 1891.)

### I. Verbindungen des Tannins mit Acetessigäther.

Die von mir (Annalen der Chemie 238, 369) erwähnte Beobachtung, daß sich Acetquercin in konzentrierter Schwefelsäure mit Acetessigäther zu einer Substanz umsetzt, welcher Acetessigäther hartnäckig — ätherartig — anhaftet, hat mich veranlaßt, Kombinationen des Acetessigäthers mit Tannin resp. Quercin darzustellen. Ich habe daher vor Jahresfrist (Annalen der Chemie 258, 258) über ein zum Ziel führendes Verfahren berichtet, welches in der Einwirkung von Natrium auf die Lösung des Tannins resp. Acetquercins in Acetessigäther beruht. Da sich das Tannin in kaltem Malonsäureäther kaum, in heißem Malonsäureäther nur spärlich löst, war an die Gewinnung von Tanninabkömmlingen dieses Äthers nicht zu denken; ähnlich, aber bei weitem nicht so gut wie Acetessigäther, reagiert dagegen Lävulinsäureäther mit Tannin.

Die angedeutete Darstellungsweise von Tanninabkömmlingen habe ich verlassen, weil es mir geglückt ist, eine bessere zu finden, welche im Erhitzen eines Gemisches von Tannin und saurem schwefelsaurem Kalium mit Acetessigäther auf 190 bis 200° beruht. Auch bei diesem Verfahren reagiert Lävulinsäureäther entsprechend dem Acetessigäther, liefert aber weniger gute Ausbeute wie derselbe; bei seiner Verwendung tritt der Geruch der schwefligen Säure auf.

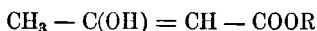
Der Malonsäureäther reagiert nicht wie die eben erwähnten Äther, liefert also kein entsprechendes Produkt.

Ein geringer Teil des Tannins verwandelt sich während der Operation in Gallussäure. Im nachfolgenden berichte ich über die Verbindungen des Tannins mit Acetessigäther, die in sehr naher Be-

ziehung zu einander stehen. Je nach der Versuchsdauer werden unter sonst gleichen Umständen zwei Verbindungen erhalten, nämlich:

1. Ditannacetessigäther =  $C_{20}H_{18}O_{11} + C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$  und
2. Tannacetessigäther =  $C_{20}H_{18}O_{11} + H_2O$ .

Es sind ätherartige, zersetzliche Abkömmlinge des Tannins, bei deren Bildung der Acetessigäther im Sinne der Formel



reagiert. Die Verbindungen werden in folgender Weise bereitet.

Zur Mischung von 20 g Tannin und 30 g fein gepulverten sauren schwefelsauren Kaliums werden 30 g Acetessigäther gefügt und das Ganze im Ölbad auf 190 bis 200° erhitzt. Das Gemisch fließt alsbald zusammen, wirft Blasen, steigt, so daß das Gefäß öfters auf Augenblicke aus dem Ölbad herausgenommen werden muß. Nachdem die Operation 15 Minuten gewährt hat, setzt man noch 10 ccm Acetessigäther zu und erhitzt nochmals 5 Minuten; die erkaltete Schmelze wird hierauf andauernd mit Wasser und Äther behandelt. Durch das Wasser wird Tannin, Gallussäure und Sulfat, durch den Äther etwas Gallussäure und viel Acetessigäther, der nicht reagiert hat, sowie durch seine Vermittelung eine ziemliche Menge des Ditannacetessigäthers entfernt, welcher der Hauptmenge nach in Form einer halbfesten Masse zurückbleibt, die im Exsiccator ausgetrocknet wird, bis sie zugleich geruchlos geworden ist. Der Ätherauszug fluoresciert blau, enthält vielleicht noch Spuren einer kumarinartigen Substanz und liefert nach dem Verdampfen, bei Behandlung des Rückstandes mit Wasser, eine weitere Menge Ditannacetessigäther.

Dauert das Erhitzen insgesamt 40 Minuten, so wird wesentlich Tannacetessigäther erhalten. Längeres Erhitzen muß vermieden werden, weil sonst die Schmelze dunkel gefärbt wird. Die erkaltete Schmelze wird, wie vorhin angegeben, extrahiert, der zurückbleibende Teig in Alkohol gelöst. Diese Lösung wird mit Äther versetzt, filtriert und in gelinder Wärme verdunstet. Der dickflüssige Rückstand scheidet beim Eingießen in bewegtes kaltes Wasser rohen Tannacetessigäther in halbfester Form ab, der auch bei tagelangem Verweilen unter Wasser nicht fest wird. Er wird in dem Exsiccator ausgetrocknet, bis er geruchlos geworden ist. Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser wird später beigemischter Ditannacetessigäther entfernt.

Die beiden Körper bilden in trockenem Zustand leicht zerreibliche, etwas gelbgrau gefärbte Pulver, welche sich in kaltem Wasser nur sehr

wenig lösen. Der Tannacetessigäther löst sich auch in heißem Wasser nur wenig und widersteht so der verseifenden Wirkung desselben. Der Ditannacetessigäther ist in heißem Wasser löslich und sehr zersetzlich.

### 1. Ditannacetessigäther.

Der exsiccatorrockene Äther besitzt die empirische Zusammensetzung  $C_{34}H_{32}O_{22}$ .

0,3531 g Substanz lieferten 0,6651 g  $CO_2$  und 0,1382 g  $H_2O$ .

Berechnet $C_{34}H_{32}O_{22}$ :	Gefunden:
C 51,50 Proz.	51,37 Proz.
H 4,04 „	4,35 „

0,1902 g exsiccatorrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  0,0088 g Wasser oder 4,62 Proz. Wasser. Der Verlust von 2 Molekülen Wasser erfordert 4,56 Proz. Wasser.

Der Ditannacetessigäther löst sich leicht in Alkohol, Essigäther, Acetessigäther, durch dessen Vermittelung auch in Äther, in welchem er selbst, ohne sich zu lösen, zum Teig zerfließt. Er ist in kaltem Wasser sehr wenig, ziemlich leicht in heißem Wasser, von dem er zersetzt wird, löslich. Wenn er in heißes Wasser eingetragen, die Lösung abfiltriert und sofort abgekühlt wird, so scheiden sich aus derselben nach vorgängiger weißlicher Trübung sehr feine verfilzte Nadelchen ab, welche sich von dem Ditannacetessigäther durch den Mindergehalt von einem Molekül Wasser unterscheiden.

0,2066 g exsiccatorrockener Substanz verloren bei  $100^{\circ}$  0,0053 g Wasser oder 2,56 Proz.

0,1889 g bei  $100^{\circ}$  trockener Substanz lieferten 0,3720 g  $CO_2$  und 0,0706 g  $H_2O$ .

Berechnet $C_{34}H_{30}O_{21}$ :	Gefunden:
$H_2O$ 2,33 Proz.	2,56 Proz.
Berechnet $C_{84}H_{28}O_{30}$ :	
C 53,96 Proz.	53,71 „
H 3,70 „	4,15 „

Der Ditannacetessigäther wird beim Kochen der wässerigen Lösung gespalten. Hierbei macht sich der Geruch des Acetons bemerklich. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn der Äther mit Wasser und Magnesia gekocht wird. Infolgedessen lieferte die mit 0,6796 g ausgeführte Acetylbestimmung nach der Schiff'schen Methode nur 0,0361 g pyrophosphorsaurer Magnesia entsprechend 4,12 Proz. Acetyl, während sich 5,43 Proz. Acetyl theoretisch berechnen, wenn man die Bildung von einem Molekül Essigsäure voraussetzt.

Der Ditannacetessigäther schmilzt beim Erhitzen im Reagenzrohre teigig zusammen, bläht sich auf, entwickelt Aceton und dann die Dämpfe des Tannins. Leimlösung und Salzsäure erzeugen in der wässerigen Lösung starke Niederschläge. Silberlösung ruft darin einen weissen, pulverigen Niederschlag hervor, der beim Aufkochen der Flüssigkeit schwarz wird und zusammenbackt. Läßt man in die wässerige Lösung vorsichtig Bromdampf einströmen, so fällt erst ein weisses Pulver aus, welches bei weiterer Bromzugabe wieder verschwindet. Wird die durch überschüssiges Brom gelb gefärbte Flüssigkeit mit schwefliger Säure entfärbt, so erzeugt Leimlösung darin starken Niederschlag, vorsichtiger Zusatz von Ammoniak eine prachtvoll rote Flüssigkeit. Es ist dies das Verhalten einer wässerigen Tanninlösung gegen Brom.

Der Ditannacetessigäther löst sich in verdünntem Ammoniak leicht auf und wird aus dieser Lösung, die unter einer Ätherdecke bewerkstelligt wird, durch verdünnte Salzsäure fast unzersetzt niedergeschlagen. Die wässerige Lösung des Niederschlages giebt aber auf Zusatz von Silberlösung eine gelbrot gefärbte Fällung.

Wird der Ditannacetessigäther mit Wasser im geschlossenen Rohre zwei Stunden auf 160° erhitzt, so schmilzt er zuerst und löst sich hernach auf. Beim Öffnen des Rohres entweicht Kohlensäure. Die von etwas dunkelgefärbtem Harz abfiltrirte farblose Lösung riecht stark nach Aceton, welches abdestillirt und in Jodoform umgewandelt wurde. Sie giebt an Äther etwas Gallussäure, an Essigäther Tannin ab. Zum Nachweise des Alkohols wurde der Ditannacetessigäther mit 20proz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° erhitzt. Unter den gasförmigen Produkten befand sich mit grünem Saum brennbares Chloräthyl.

## 2. Tannacetessigäther.

Die Abscheidung des Tannacetessigäthers ist weiter oben beschrieben. Er löst sich kaum in kaltem, nicht sonderlich in heissem Wasser, indem er zu einer beim Erkalten leicht zerreiblichen Masse schmilzt. In Alkohol, Essigäther, Acetessigäther, durch dessen Vermittelung in Äther, in verdünntem Ammoniak ist der Tannacetessigäther leicht löslich. Beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 160° schmilzt er zunächst zu einem leicht beweglichen Öl. Die Spaltungsprodukte sind hierbei die gleichen wie beim Erhitzen mit 20proz. Salzsäure: die des Ditannacetessigäthers. Brom spaltet den Tannacet-

essigäther einerseits, liefert aber zugleich bromhaltiges, in kochendem Wasser nicht lösliches Produkt.

Die Zusammensetzung des Tannacetessigäthers entspricht der Formel  $C_{20}H_{20}O_{12}$ .

0,8288 g exsiccatorrockener Substanz verloren bei 100° 0,0316 g Wasser.

0,3532 g bei 100° trockener Substanz lieferten 0,711 g  $CO_2$  und 0,1400 g  $H_2O$ .

Berechnet $C_{20}H_{20}O_{12}$ :	Gefunden:
$H_2O$ 3,98 Proz.	3,81 Proz.

Berechnet $C_{20}H_{18}O_{11}$ :	
C 55,29 Proz.	54,90 „
H 4,15 „	4,40 „

## II. Über Hydrotannsäure und Isohydrotannsäure.

Zu einem unerwarteten Resultat führte das eingehende Studium der bei der Einwirkung von Glycerin auf ein inniges Gemisch von Tannin und saurem schwefelsaurem Kalium entstehenden Produkte. Unter gewissen Bedingungen werden nämlich Körper erzeugt, die der empirischen Formel nach reduzierte Anhydroderivate (das beweisen insonderheit die Zahlen für Wasserstoff) des Tannins oder der Gallussäure sind, mit ähnlichen Eigenschaften wie die Hydroquercinsäure und Hydroquergalsäure, den von mir neulich in Liebig's Annalen 263, 108 beschriebenen Reduktionsprodukten der Eichengerbsäuren. Die Reaktion läßt die Bildung von Äthern, Anhydriden oder Kondensationsprodukten derselben mit Glycerin voraussehen. Sie führt auch offenbar zunächst zu Glycerinäthern, welche aber so leicht zersetzlich sind, daß sie nicht isoliert werden konnten. Ich habe die Reaktion eingehend studiert, weil die amorphe Beschaffenheit der Produkte, der Übergang des Tannins in Gallussäure, derselben in Pyrogallol Zweifel erwecken konnten bezüglich ihrer Einheitlichkeit und ihrer Abkunft. Nach meinen Erfahrungen sind diese Zweifel nicht gerechtfertigt.

Wird bei 100° trockenes Tannin (20 g) innig mit saurem Sulfat (30 g) gemischt, eingedicktes Glycerin (30 g) zugegeben und das Gemisch ca. 20 Minuten, d. h. bis es sich eben zu röten beginnt, auf 190 bis 200° erhitzt, so geht ein namhafter Teil des Tannins in Gallussäure über, welche nebst Tannin der wässerigen Lösung der Schmelze, die ganz glatt erfolgt, mittels Essigäther resp. Äther entzogen wird. Etwa ein Drittel des Tannins bleibt in der Glycerinlösung stecken,

welche von Leim gefällt wird. Trägt man kohlen sauren Kalk in dieselbe ein, so färbt sich derselbe sofort blau. Das Glycerin löst entweder das Kali- und Kalksalz des Tannins, oder ein in der Lösung befindlicher Tanninglycerinäther bildet in Wasser leicht lösliche, überaus zersetzliche Salze. Zu solcher Folgerung gelangt man auch bei Weglassung des Bisulfats in dem Reaktionsgemisch. Wenn Gallussäure und Glycerin eine Stunde miteinander auf 190 bis 200<sup>0</sup> erhitzt werden, so verwandeln sich etwa 20 Proz. der ersteren in Pyrogallol.

Wenn die Tannin enthaltende Mischung länger wie oben angegeben, unter sonst gleichen Verhältnissen, jedoch höchstens 54 Minuten erhitzt wird, so wird es zum Teil in braun gefärbte Produkte übergeführt, welche in kaltem Wasser unlöslich sind. Die Schmelze färbt sich zunächst rot, steigt hierauf, während scharf riechende Dämpfe und Wasser, welches Silberlösung reduziert, entweichen.

Gallussäure liefert mindestens teilweise andere Produkte wie das Tannin. Dies beweist ihre rote Färbung und ihr Verhalten gegen Ammoniak.<sup>1</sup> Die mir derzeit zu Gebote stehenden Hilfsmittel erlaubten mir nicht, dem Studium dieser Gallussäureabkömmlinge (Rufigallussäure?) näher zu treten. Das Pyrogallol liefert in gleicher Reaktion Substanzen, welche sich in verdünntem Ammoniak mit violetter Farbe lösen.

Die Isolierung der Tanninderivate geschah in folgender Weise. Die Schmelze wurde abgekühlt und bis zur Entfernung des Sulfats mit kaltem Wasser extrahiert, der rote wässerige Auszug giebt, mit Salzsäure oder mit Leimlösung versetzt, rötliche, flockige Niederschläge, an Äther giebt er Gallussäure ab. Der Rückstand wurde getrocknet, mit absolutem Alkohol extrahiert, der Auszug verdampft, der dickflüssige Rückstand mit viel Alkohol und Äther versetzt, wodurch Isohydrotanninsäure ausgefällt wird, während Hydrotanninsäure gelöst bleibt. Beim Eingießen ihrer sehr konzentrierten Lösung in bewegtes Wasser wird sie gefällt, vollständig erst nach Zugabe einiger Tropfen Salzsäure. Den in absolutem Alkohol unlöslichen Anteilen wird durch andauerndes Extrahieren mit heißem Wasser eine Beimengung entzogen, welche beim Verdampfen der mit etwas Salzsäure versetzten wässerigen Lösung in ein anhydridisches, rotbraunes, wasserunlösliches Pulver umgewandelt

<sup>1</sup> Die Gallussäureabkömmlinge bilden beim Übergießen mit wässrigem Ammoniak blaue, teilweise lösliche Verbindungen. Entwässerte Gallussäure liefert nur wenig ammoniaklösliche Substanz. Die Blaufärbung ist überaus empfindlich und charakteristisch.

wird. Dasselbe quillt in heißem Essigsäureanhydrid auf, löst sich aber auch bei vielstündigem Erhitzen nicht in demselben, obwohl es Acetyl aufnimmt.

### 1. Hydrotannsäure.

Die durch Fällen der Essigsäurelösung mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gereinigte Hydrotannsäure ist ein in kaltem Alkohol, kalter verdünnter Essigsäure, warmem Essigsäureanhydrid leicht lösliches braunes Pulver, welches in Essigäther zerfließt, in konzentrierter Essigsäure weniger löslich ist als in Säure von 20 Proz. Gehalt. Die Hydrotannsäure ist in kaltem Wasser nicht, in heißem Wasser ein wenig löslich. Wird sie mit Wasser unter Druck auf 160° erhitzt, so schmilzt sie und ist nach 3 Stunden in ein beim Erkalten erstarrendes Harz, welches sich in verdünntem Ammoniak leicht mit brauner Farbe löst, umgewandelt. Die Röhre öffnet sich ohne Druck. Die farblose wässrige Lösung hinterläßt beim Verdampfen wenig Rückstand, der sich der Hauptmenge nach in Essigäther löst. Die Substanz besitzt die Eigenschaften des Tannins (Leim etc.), hat aber stärkeres Reduktionsvermögen wie dasselbe. Wird der Rückstand ohne weiteres mit Bisulfat erhitzt, so entweicht lediglich schweflige Säure.

Beim Erhitzen schmilzt die Hydrotannsäure zum Teig, bläht sich stark auf und verkohlt. Wird ihre Mischung mit Zinkstaub erhitzt, so entwickelt sie beißend-stechend riechenden Rauch, gerade wie die Hydroquercinsäure.

Die Hydrotannsäure löst sich in Ammoniak mit rein brauner Farbe. Die Lösung absorbiert Sauerstoff und wird von Essigsäure und Salzsäure gefällt.

Die analytischen Bestimmungen ergaben für die bei 100° trockene Hydrotannsäure die Formel  $C_{14}H_{14}O_7$ ; die Elementaranalysen wurden im Bajonettrohr ausgeführt.

1. 0,6677 g exsiccatorrockener Substanz verloren bei 100° 0,0377 g  $H_2O$ .
2. 0,25 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,5221 g  $CO_2$  und 0,1185 g  $H_2O$ .
3. 0,3725 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,7769 g  $CO_2$  und 0,1775 g  $H_2O$ .

Berechnet:		Gefunden:		
$C_{14}H_{14}O_7 + H_2O$		1.	2.	3.
$H_2O$	5,77 Proz.	5,64 Proz.	—	—
$C_{14}H_{14}O_7$				
C	57,14 Proz.	—	56,96	56,88 Proz.
H	4,76 Proz.	—	5,26	5,29 „

Die Hydrotannsäure liefert nach vierstündigem Erhitzen ihrer Lösung in Essigsäureanhydrid auf  $100^{\circ}$  ein in kaltem Wasser, kaltem Alkohol, kaltem Ammonkarbonat ganz unlösliches, in kalter verdünnter Natronlauge allmählich lösliches gelb gefärbtes Acetylderivat, das nach Schiff's Methode analysiert, 37,15 Proz. Acetyl ergab.

0,4182 g exsiccatorrockener Substanz gaben 0,2005 g pyrophosphorsaurer Magnesia.

Die Formel  $C_{14}H_{10}Ac_4O_7$  verlangt 37,23 Proz. Acetyl.

### Isohydrotannsäure.

Die Isohydrotannsäure ist in kaltem Wasser nicht, in heissem Wasser sehr wenig löslich. Sie löst sich weder in kaltem, noch kochendem absoluten Alkohol, leicht in wässrigem kochenden Alkohol, nicht in kalter verdünnter, wenig in kochender verdünnter und gar nicht in konzentrierter Essigsäure. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre mit Wasser auf  $160^{\circ}$  sintert sie zusammen, verhält sich im übrigen genau wie die Hydrotannsäure, nur löst sich das wasserunlösliche Hauptprodukt nicht mehr in kaltem verdünnten Ammoniak, sondern erst bei andauerndem Erwärmen darin. Sie bildet ein braunes Pulver, welches sich in Essigsäureanhydrid bei mehrstündigem Erhitzen allmähig völlig löst, beim Erhitzen unter Hinterlassung einer unwägbaren Spur Asche verkohlt. Sie entwickelt beim Erhitzen mit Zinkstaub beissend-stechend riechenden Rauch. Sie löst sich in verdünntem Ammoniak mit brauner Farbe. Die Lösung absorbiert Sauerstoff. Aus der wässrig alkoholischen Lösung wird sie von wenig Salzsäure in rötlichen Flocken niedergeschlagen. Die bei  $100^{\circ}$  getrocknete Säure besitzt die empirische Zusammensetzung  $C_{14}H_{14}O_7$ .

1. 0,5109 g exsiccatorrockener Substanz verloren bei  $100^{\circ}$  0,0281 g  $H_2O$ ;
2. 0,2503 g bei  $100^{\circ}$  getrockneter Säure lieferten 0,5255 g  $CO_2$  und 0,1139 g  $H_2O$ .

Berechnet:		Gefunden:	
$C_{14}H_{14}O_7 + H_2O$		1.	2.
$H_2O$	5,77 Proz.	5,50	— Proz.
$C_{14}H_{14}O_7$			
C	57,14 Proz.	—	57,26 „
H	4,76 „	—	5,05 „

Die durch Eingießen der Lösung der Isohydrotannsäure in Essigsäureanhydrid in Wasser abgeschiedene und mit Wasser gründlich



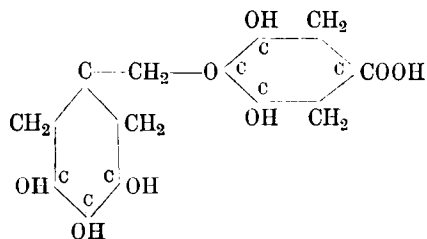
behandelte Acetverbindung bildet ein braunes Pulver, welches sich nicht in kaltem Wasser, kaltem Alkohol, verdünntem kohlensauren Ammoniak, allmählich in verdünnter Natronlauge auflöst. Die Acetbestimmungen geschahen nach Schiff's Methode, die mit Wasser und Magnesia andauernd gekochte Substanz lieferte eine farblose Lösung, welche völlig verdampft wurde. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser aufgenommen und von einer Spur unlöslichen Magnesiumsalzes abfiltriert. Die folgenden analytischen Angaben beziehen sich auf Material verschiedener Bereitung.

1. 0,5231 g exsiccatorrockener Substanz lieferten 0,119 g  $Mg_2P_2O_7$ ;
2. 0,5948 g                   "                   "                   "                   0,2333 g  $Mg_2P_2O_7$ ;
3. 0,5332 g                   "                   "                   "                   0,2072 g  $Mg_2P_2O_7$ .

Berechnet:	Gefunden:		
$C_{14}H_{11}Ac_3O_7$	1.	2.	3.
Ac 30,71 Proz.	29,46	30,39	30,11 Proz.

Aus dem Verhalten der Hydrotannsäure und Isohydrotannsäure ist zu folgern, daß sie ein hohes Molekulargewicht besitzen, daß sie keine Glycerinäther sind und auch keinen Glycerinrest enthalten. Der hohe Wasserstoffgehalt beweist, daß das Glycerin<sup>1</sup> als Reduktionsmittel wirkte.

Über die Konstitution von derartigen, nicht krystallisierbaren Substanzen läßt sich wenig sagen, eine Vermutung giebt folgende Formel wieder:



und die Annahme, es deriviere daraus die Hydrotannsäure durch Austritt von Wasser aus einer Karboxylgruppe und einer Hydroxylgruppe, die Isohydrotannsäure durch Austritt von Wasser aus zwei Hydroxylgruppen; es ist aber sehr fraglich ob in den Substanzen überhaupt Sechseckringe enthalten sind und in welcher Weise die Wasserstoffaddition erfolgte.

Worms, 17. Juni 1891.

<sup>1</sup> Vergl. Skraup's Chinolinsynthese.