

zur beendigten Gasentwicklung erwärmt. Das beim Erkalten sich ausscheidende harzige Produkt wurde abfiltriert, das Filtrat mit Kochsalz versetzt und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verblieben Krystalle, welche auf Ton abgepreßt wurden. Die Substanz ist in Benzol und Chloroform schwer, in Ligroin kaum, sonst im allgemeinen leicht löslich und krystallisiert aus Essigester nach Zusatz von Petroläther in orange-gelben Nadelbüscheln, welche bei 201° unter schwacher Gasentwicklung und Zersetzung schmelzen. Eisenchlorid gibt eine vorübergehende Violett-färbung.

0.1464 g Subst.: 7.5 ccm N (18°, 760 mm).

$C_6H_4O_4NBr$ . Ber. N 5.98. Gef. N 5.83.

Auffallend ist der normale Verlauf dieser Reaktion gegenüber der vorhergehenden. Wegen zu geringer Ausbeute ließ sich der Weg zum 2.5-Dibrom-resorcin nicht fortsetzen.

### 305. M. Nierenstein: Über ein allem Anscheine nach zuckerfreies Tannin.

(Eingegangen am 30. Mai 1923.)

C. A. Mitchell<sup>1)</sup> hat vor kurzem ein Handels-Tannin in Händen gehabt, das zwar in wäßriger Lösung  $[\alpha]_D = 51.8^\circ$  drehte, doch weder bei der Säure-Hydrolyse noch bei der Schimmelpilz-Gärung Zucker zu geben schien. Ich verdanke Hrn. Mitchell eine größere Menge dieses Tannins, mit dessen näherer Untersuchung ich zurzeit beschäftigt bin, doch möchte ich schon jetzt mitteilen, daß ich den Ergebnissen des Hrn. Mitchell beipflichten kann, wie es aus den folgenden Hydrolysen von je 10 g dieses Tannins zu entnehmen ist.

I, II und III: Säure-Hydrolyse nach Fischer und Freudenberg<sup>2)</sup>. Gef. Glucose<sup>3)</sup> = 0, 0.3, 0.2% (polariskopisch); 3.2, 1.8, 2.6% (maßanalytisch<sup>4)</sup>). — IV, V und VI: Säure-Hydrolyse nach Feist und Haun<sup>5)</sup>. Gef. Glucose = 0, 0, 0.2% (polariskopisch); 0.7, 1.2, 1.1% (maßanalytisch). VII, VIII und IX: 14-tägige Hydrolyse mittels 0.5 g Tannase aus *Aspergillus Luchuensis* (Inui<sup>6)</sup>). Gef. Glucose = 0.6, 0.4, 0.5% (polariskopisch); 0.5, 0.4, 0.6% (maßanalytisch).

Den maßanalytischen Bestimmungen der Säure-Hydrolyse lege ich wenig Wert bei, da unter diesen Versuchsbedingungen die Gallussäure eine Substanz liefert, die die Fehlingsche Lösung reduziert, wie ich es vor einiger Zeit gefunden habe<sup>7)</sup>.

Diese Resultate lassen sich nicht mit dem gegenwärtigen Stand der Tannin-Chemie vereinbaren. Das optische Verhalten dieses Tannins läßt sich nicht lediglich auf seinen kleinen Zuckergehalt beziehen. Vielleicht handelt es sich hier um ein zuckerfreies Tannin, dem nur optisch-aktive Leukodigallussäure<sup>8)</sup> zugrunde liegt. Mit der Lösung dieser Frage bin ich zurzeit beschäftigt, doch möchte ich einstweilen noch hinzufügen, daß ich gern dazu bereit bin, kleinere Mengen dieses Tannins einem jeden, der sich für diese Frage interessiert, zur Verfügung zu stellen.

Bristol, den 24. Mai 1923.

<sup>1)</sup> Analyst 48, 2 [1923].      <sup>2)</sup> B. 45, 923 [1912].

<sup>3)</sup> auf wasserfreies Tannin berechnet.

<sup>4)</sup> nach der Reduktionsmethode von Bertrand, Bl. [3] 35, 1285 [1906].

<sup>5)</sup> Ar. 251, 500 [1913].

<sup>6)</sup> Biochem. Journ. 16, 1 [1922].

<sup>7)</sup> B. 47, 391 [1914].

<sup>8)</sup> Nierenstein, A. 388, 223 [1912].