

in derselben Richtung wie die HH. Böttger und Petersen beschäftigt, und theile aus dieser noch nicht abgeschlossenen Arbeit Einiges mit, um uns die weitere Ausführung unserer Versuche zu wahren.

Durch Zinn- und Salzsäure wird das Binitroanthrachinon sehr leicht in ein Reductionsprodukt verwandelt, welches sich beim Kochen der aus der Reaction hervorgehenden Masse mit Wasser als rothes Pulver abscheidet. Es hat die Zusammensetzung des Biamidoanthrachinons, löst sich nur in den concentrirten Säuren, krystallisirt hübsch aus Benzol und sublimirt sehr gut in langen haarförmigen Nadeln. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, liefert es keinen Farbstoff, was für die Feststellung des Vorgangs bei der Naphtazarinbildung von Wichtigkeit ist. Beim Schmelzen mit Kali erhält man eine blaue Lösung. Dieser Farbstoff, welchen B. und P. für Alizarin ansprechen, zeigt isolirt namentlich bei der Sublimation und dem Stehen der kalischen Lösung an der Luft gewisse Abweichungen, welche mich an seiner Identität mit Alizarin zweifeln lassen. Dieselbe Verbindung wird aus den durch Einwirkung salpetriger Säure auf Biamidoanthrachinon erhaltenen Produkten beim Schmelzen mit Kali erzeugt; beim Kochen mit wässriger Lauge erhält man dagegen eine gelbe Lösung, so dass man eine nur theilweise Umwandlung der NH_2 Gruppen durch salpetrige Säure annehmen muss.

Den Farbstoff, welcher sich durch Erhitzen von Binitroanthrachinon mit Schwefelsäure bildet, habe ich schon früher erwähnt. Aber da er als schwarzes, nicht krystallisirendes Pulver erhalten wird, schienen die Beweise für seine Reinheit allzu zweifelhaft, um ihn in diesem Zustande zu analysiren. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° dagegen wird er als lockeres Aggregat dunkler Krystallnadeln erhalten, die in diesem Zustande, obwohl unter bedeutender Verkohlung sublimiren. Man erhält metallgrünlänzende Nadeln, in mancher Hinsicht dem Naphtazarin gleichend. Sie enthalten Stickstoff, obgleich wie es scheint nicht in bedeutender Menge. Erwähnenswerth ist die Farbe des Dampfes dieser Verbindung, welcher dem Indigodampf täuschend gleicht.

Die mannigfachen Formeln der Herren B. und P. zu discutiren, bietet sich vielleicht später Gelegenheit.

74. Hugo Schiff: Ueber Natur und Constitution der Gerbsäure.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Frage nach der Natur der Gerbsäure hat die Chemiker schon vielfach beschäftigt, und nur über wenige andere Fragen liegen so verschiedenartige, scheinbar sich widersprechende Angaben vor. Es

ist offenbar, dass die rohe Gerbsäure Glykose enthält, und dass diese nicht als blosser Gemengtheil in ihr vorhanden ist. Es ist Thatsache, dass der Zuckergehalt von verschiedenen Forschern sehr wechselnd gefunden wurde, und dass man denselben durch geeignete Reinigungsverfahren auf nur wenige Procente reduciren kann, ohne dass die Gerbsäure nur im geringsten veränderte Reactionen zeigte. Während die Einen die Gerbsäure als Glykosid ansprechen, glauben sich die Anderen vollkommen berechtigt, ihre Glykosidnatur zu leugnen, und es bleibt uns immer die schon seit langer Zeit aufgeworfene und noch nicht beantwortete Frage: Welches ist die Natur und die Constitution der Gerbsäure?

Die folgende Mittheilung wird geeignet erscheinen, einen Beitrag zur endlichen Lösung dieser Frage zu liefern. Mischt man wohlgerinigte und gut krystallisirte bei 110° getrocknete Gallussäure mit Phosphoroxychlorid bis zur Consistenz einer Emulsion und erhitzt diese im Wasserbade zuerst auf 100°, später im Oelbade bis 120°, so erfolgt reichliche Entwicklung von Salzsäure, welche schliesslich sehr nachlässt. Die Gallussäure ist in ein gelbes Pulver verwandelt, welches man zunächst durch Decantation mehrmals mit wasserfreiem Aether wäscht. Vom Rückstand entfernt man den Aether durch gelindes Erwärmen und löst ihn dann in wenig Wasser. Nach zwölf Stunden sammelt sich am Boden eine Krystallisation von unverändert gebliebener Gallussäure (etwa 10 pCt. der angewandten Menge). Sättigt man die davon abgegossene gelbrothe Lösung mit gepulvertem Kochsalz, so erstarrt die ganze Masse; man fügt mehr Kochsalz zu und erreicht hierdurch, dass die gefällte Masse sich zu einer harzartigen Masse zusammenzieht, von welcher der grösste Theil der Salzlösung abgegossen werden kann. Man wäscht noch zweimal mit Salzlösung, trocknet die Harzmasse unter der Luftpumpe vollkommen aus, löst in wenig absolutem Weingeist zur Trennung vom Kochsalz, fügt zur alkoholischen Lösung ein mehrfaches Volum Aether, filtrirt, destillirt den Aether ab und trocknet den amorphen Rückstand im Vacuum aus.

Der firnissartige eintrocknende, etwas gefärbte (aber fast farblos zu erhaltende) Rückstand zeigt sämmtliche Reactionen, Löslichkeitsverhältnisse, physikalische Eigenschaften, Geschmack etc., welche man gewöhnlich als für Gerbsäure charakteristisch betrachtet. Es ist die erste vollkommen zuckerfreie Gerbsäure. Sie wurde durch Kochen mit Salzsäure gänzlich in krystallisirte Gallussäure, und diese ein zweites Mal in Gerbsäure übergeführt.

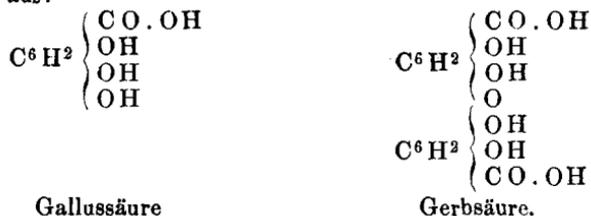
In verschiedenen Portionen fand ich bis jetzt:

51,7—52,3 C. und 3,8—4,1 H.

Die Frage nach der Natur der Gerbsäure beantwortet sich hiernach:

Die Gerbsäure ist ein alkoholisches Anhydrid der Gallussäure, höchst wahrscheinlich Digallussäure.

Die Beziehung zwischen beiden Säuren spricht sich in folgenden Formeln aus:



Die in den Gerbsäure gebenden Pflanzen enthaltene Verbindung ist wahrscheinlich ein sehr leicht zersetzbares Glykosid einer Polygallussäure, vielleicht von der von Strecker vorgeschlagenen Zusammensetzung. Die am wenigsten gereinigte Gerbsäure wäre hiernach die reinste. Mit der Formel von Strecker kann das Zerfallen in Glykose, Ellagsäure und Digallussäure gewissermassen erklärt werden, wie ich dies später in einer ausführlicheren Abhandlung zeigen werde. Bis jetzt habe ich mittelst Phosphoroxchlorid aus Gallussäure keine Ellagsäure erhalten, wie auch Digallussäure bei ihrer Umwandlung in Gallussäure keine Ellagsäure liefert. Reine Gerbsäure hat mir aber beim Behandeln mit Phosphoroxchlorid bei 130—140° etwas Ellagsäure geliefert. Letztere scheint ein erstes alkoholisches Anhydrid der Digallussäure zu sein, wenn sie nicht etwa einer höher condensirten Polygallussäure entspricht.

Ich darf nicht vergessen hier daran zu erinnern, dass J. Löwe bereits vor zwei Jahren eine sich wie Gerbsäure verhaltende Substanz durch Zersetzung von gallussaurem Silber, und Ellagsäure durch Behandeln von Gallussäure mit Arsensäure erhalten hat. Es konnten diese Resultate nicht zur Erkenntniss der Constitution der Gerbsäure führen, weil Löwe diese Zersetzungen als Oxydationsprocesse auffasste. Ich werde später versuchen diese Reactionen zu erklären.

Wir sind wohl berechtigt zu glauben, dass die mannigfachen verschiedenenartigen Condensationen der Gallussäure und die diesen Condensationen entsprechenden aciden und alkoholischen Anhydride, wichtige Aufschlüsse über die Constitution vieler Gerbstoffkörper und über die zwischen denselben stathabenden Beziehungen bieten werden.

Florenz, *Istituto superiore*. März 1871.