

483. C. Böttiger: Zur Geschichte der Eichenrindegerbsäure.
(Eingegangen am 10. Nov.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Titel: Zur Geschichte der Eichenrindegerbsäure veröffentlichte Hr. C. Etti im 58. Bande der Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien eine längere Abhandlung, deren erster Abschnitt ihre Spitze gegen meine Arbeit über Phlobaphen, Eichenroth und Lohgerberei (Annalen der Chemie, 202. Band) richtet. Da es zu weit führen würde, wenn ich an dieser Stelle eine Analyse der Etti'schen Arbeit liefern wollte, so begnüge ich mich in gedrängter Form einige Thatsachen vorzuführen, welche zeigen werden, auf wie schwachen Füßen Etti's Schlussfolgerungen stehen.

I. Schüttelt man den wässrigen Auszug der Eichenrinde (deren Gerbstoff sich hierin vom Tannin, Sumachgerbstoff und dem Hauptbestandtheil des Vallonengerbstoffs unterscheidet) mit Brom, so fällt ein hellgelber Körper in reichlicher Menge heraus, welcher sich in Alkalien, Ammoniak, Anilin, Essigäther, Alkohol, besonders in einem Alkoholessigäthergemisch löst. Derselbe spaltet beim Erhitzen mit Zinkstaub in ammoniakalischer oder alkoholisch essigsaurer Lösung kein Brom ab, sondern bildet ein Salz. Schmelzendes Kali zerstört den Körper bis auf Spuren aromatischer Substanzen, von den Reaktionen der Protocatechusäure resp. des Resorcins. Concentrirte Salzsäure, Phosphorpentachlorid verändern den Körper bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Die Zusammensetzung des Stoffs entspricht der Formel $C_{13}H_{14}Br_2O_{10}$. Die Dibromeichenrindegerbsäure, so nenne ich den Körper, verwandelt sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 80° in Pentacetyldibromeichenrindegerbsäure, welche löslich ist in verdünnten Alkalien. Wird die Dibromeichenrindegerbsäure mit alkoholischem Kali und Jodalkyl auf 120° erhitzt, so verwandelt sie sich unter theilweiser Reduktion in Aetherarten. Dibromeichenrindegerbsäure und salzsaures Hydroxylamin reagieren in alkoholisch essigätherischer Lösung aufeinander; es entsteht ein stickstoffhaltiger Abkömmling der Dibromeichenrindegerbsäure, welcher beim Erhitzen mit Salzsäure Hydroxylamin abspaltet. Concentrirte Salzsäure wandelt die Dibromeichenrindegerbsäure bei 200° unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung in einen bromfreien schwarzen alkali-unlöslichen Stoff um, welcher der Formel $C_{36}H_{18}O_{13}$ entsprechend zusammengesetzt ist und von Brom in einen alkalilöslichen Körper $C_{36}H_{14}Br_4O_{13}$ übergeführt wird.

II. Bei vorsichtigem Operiren lässt sich die Dibromeichenrindegerbsäure durch Brom in »dehydrirte Tetrabromeichenrindegerbsäure« umwandeln, welche sich leicht in Schwefelkohlenstoff, kaltem Alkohol und verdünnten Alkalien auflöst. Der neue Körper spaltet beim Er-

wärmen in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub Brom ab. Auch er liefert mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung einen stickstoffhaltigen Abkömmling. Seine Zusammensetzung ist $C_{19}H_{10}Br_4O_{10}$, seine Bildung aus der Dibromeichenrindegerbsäure erfolgt unter gleichzeitiger Elimination resp. Substitution von Wasserstoff. Essigsäureanhydrid führt den Körper bei 80° in eine Pentacetylverbindung über, concentrirte Salzsäure denselben in höherer Temperatur in eine in reinem Zustand wahrscheinlich bromfreie schwarze Substanz.

III. Phlobaphen und Eichenroth. In meiner Annalenabhandlung habe ich Phlobaphen und Eichenroth als identische Körper angesprochen, weil die von mir so benannten Stoffe unter den an jenem Ort angegebenen Bedingungen der Darstellung gleiche Löslichkeitsverhältnisse, Zusammensetzung, gleichartiges Verhalten gegen Essigsäureanhydrid u. s. w. besaßen. Verbindungsglieder zwischen der Eichenrindegerbsäure und jenen Stoffen waren mir schon damals bekannt, ebenso wusste ich, dass sie beim Erhitzen Wasser abspalten und Anhydride liefern.

»Für die Erkenntniss der Eichenrindegerbsäure sind aber die Stoffe besonders wichtig, welche das Maximum an Wasserresten enthalten«.

Das Phlobaphen und Eichenroth meiner citirten Abhandlung besitzen die empirische Zusammensetzung $C_{38}H_{26}O_{17}$. Sieben Wasserstoffatome dieses Complexes können durch Acetyl, Benzoyl ersetzt werden. Der schwarze Stoff, welchen concentrirte Salzsäure in höherer Temperatur aus ihnen hervorbringt (ohne dass auch nur eine Spur Chlormethyl abgespalten würde) besitzt die Zusammensetzung $C_{36}H_{22}O_{11}$.

Bromirt man Phlobaphen in Chloroform, so wird es zunächst in Tribromphlobaphen $C_{19}H_{10}Br_3O_{8.5}$ ein rothbraunes Pulver umgewandelt, welches sich leicht in verdünnten Alkalien, nur sehr spärlich in absolutem Alkohol oder Essigäther löst. Essigsäureanhydrid führt diese Substanz in eine Acetylverbindung $C_{38}H_{13}Br_6Ac_7O_{17}$ über, welche sich nur sehr allmählich in verdünntem Alkali auflöst.

Bei energischer Bromirung entsteht aus dem Phlobaphen »Pentabromphlobaphen $C_{19}H_8Br_5O_{8.5}$, ausgezeichnet durch seine Leichtlöslichkeit in Alkohol, Alkalien und Soda, sowie durch seine Zersetzlichkeit. Wird das Phlobaphen bei 80° bromirt, so spaltet es Kohlensäure ab.

Phlobaphen wird beim Erhitzen mit reiner Jodwasserstoffsäure auf 150° reducirt.

Beim Erhitzen des Phlobaphens mit alkoholischem Kali und Jodalkyl auf 120° entstehen Aetherarten, welche sich leicht in Alkohol auflösen. Diese Phlobaphenäther gewinnt man auch leicht aus dem Kalisalz, welches beim Kochen von Phlobaphen mit alkoholischem Kali

erzeugt wird. Von den Aethern sind die besonders wichtig, welche das Maximum von Alkylresten enthalten. Auf 90—100° erhitztes Phlobaphen z. B. lässt nur drei Wasserstoffatome durch Kalium ersetzen; das so zusammengesetzte Kaliumsalz liefert zwar einen in Alkohol leicht löslichen, gegen übermangansaures Kali widerstandsfähigen Aether; derselbe schmilzt aber erst in hoher Temperatur und liefert bei der trockenen Destillation zumeist hochsiedende Oele. Nicht erhitztes Phlobaphen liefert dagegen leicht schmelzende Aether, welche bei der trockenen Destillation rauchartig riechende Oele in grosser Menge liefern. So gewinnt man aus Phlobaphenäthyläther neben 15 pCt. kohligem Rückstand ein öliges Destillat, welches zum grössten Theil unter 285° siedet. Diese Fraktion wird von Bichromat beim Erhitzen rasch, von Permanganat in der Kälte langsam oxydirt. Natronlauge erzeugt damit einen weissen Niederschlag. Verdünnte Salzsäure spaltet dieselbe bei 160° in Chloräthyl und einen in Wasser leicht löslichen Körper von den Eigenschaften des Pyrogallols. Gleichzeitig entsteht etwas schwarze Materie. Kaliumpermanganat oxydirt den Phlobaphenäthyläther zu Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure, welcher Propionsäure beigemischt sein muss, kleinen Mengen weisser, prismatischer Nadeln, endlich zu einem gelben leicht schmelzenden Stoff. Wird der letztere mit verdünnter Salzsäure auf 190° erhitzt, so entstehen Chloräthyl, Pyrogallussäure, etwas schwarze Materie.

Salzsaures Hydroxylamin liefert weder mit Phlobaphen noch mit seinen Aethern stickstoffhaltige Körper.

IV. Anhydroeichenrindegerbsäuren. In diese Gruppe von Stoffen sind die Körper zu zählen, welche man aus den Alkalisalzlösungen der Eichenrindegerbsäure durch Säuren abzuscheiden vermag; es gehört dazu der Stoff, welchen Kochsalz aus wässrigem Lohauszug (man entfernt die Proteinstoffe durch Abschäumen) beim Abdampfen herausfällt. Diese Stoffe sind durch ihr Verhalten gegen Brom zu charakterisiren — sie werden von demselben in Verbindungen vom Typus der »dehydrirten Tetrabromeichenrindegerbsäure« umgewandelt. Sie reagiren mit salzsaurem Hydroxylamin unter Bildung stickstoffhaltiger Körper. Sie liefern beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Acetylverbindungen und können in Aetherarten verwandelt werden, die nur schwierig von übermangansaurem Kalium oxydirt werden.

V. Zusammenfassung. Die Eichenrindegerbsäure besitzt die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O_{10}$, denn sie liefert ein Bromsubstitutionsprodukt von der Formel $C_{19}H_{14}Br_2O_{10}$. Wie dieses muss sie 5 alkoholische, durch Acetyl vertretbare Wasserstoffatome enthalten; sie enthält, wie dasselbe, ein Ketonsauerstoffatom. Wird die Dibromeichenrindegerbsäure neuerdings mit Brom behandelt, so werden zwei Wasserstoffatome derselben durch Brom ersetzt, zwei Wasserstoffatome

werden ohne Ersatz eliminirt. In der Eichenrindegerbsäure muss daher mindestens ein Atom Wasserstoff vorkommen, welches einen besonderen Charakter hat und vorzugsweise leicht austritt. Dieser Austritt muss bei der Phlobaphenbildung stattgefunden haben, sonst liesse es sich nicht erklären, warum bei der Bromirung des Phlobaphens eine ungerade Anzahl Wasserstoffatome substituirt würde. Da das Phlobaphen keinen Ketonsauerstoff mehr, wohl aber mehr wie drei Hydroxylgruppen enthält, ausserdem reducirbar ist, so kann man es sich entstanden denken, in Folge des Eintritts der Reaktion der HH. von Pechmann und Duisberg¹⁾, denn die Gegenwart eines hydroxylreichen Phenols ist durch die Gewinnung der Destillations- und Oxydationsprodukte des Phlobaphenäthyläthers nachgewiesen. Fasst man alle Thatsachen zusammen, so kommt man dazu, die Eichenrindegerbsäure als das Condensationsprodukt eines sauerstoffhaltigen Aldehyds $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CO---CH}_2\text{---CHO}$ mit Tannin, etwa als »Tetrahydroururtannin« aufzufassen.

Worms, den 8. November 1883.

484. E. Paternò: Noch einige Bemerkungen zur Geschichte der Sulfosäuren des Cymols.

(Eingegangen am 8. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Prof. Claus hat es für nöthig gehalten auf meine, auf S. 1297 der Berichte d. J. veröffentlichte Bemerkung zu erwidern, um seine Behauptung aufrecht zu halten, dass ich im Gegensatze zu ihm das schwer lösliche sulfosaure Barytsalz, welches aus dem Cymol entsteht, für die zweite Sulfosäure des Cymols angesehen hätte; und um meine Erklärung, dass ich mich seit 1874 mit diesem Salze nicht mehr beschäftigt habe, als unrichtig darzustellen. Ich sehe mich daher gezwungen zu bemerken, dass erstens: ich nicht einsehe wie Hr. Claus glauben kann, dass ich mit einer im Jahre 1879 veröffentlichten Abhandlung »bis jetzt immer« etwas gegen seine Arbeiten über diesen Gegenstand, wovon die erste das Datum 24. April 1880²⁾ trägt, hätte behaupten können; ferner erkläre ich dass es nicht wahr ist, dass sich meine, von Hrn. Claus angeführte Abhandlung vom Jahre 1879³⁾ auf

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1883. 2219.

²⁾ Diese Berichte XIII, 896.

³⁾ Gazz. Chim. IX, 399.