

WOLFGANG GRASSMANN, HORST ENDRES und NORBERT MÜNCH

Über Sumachgerbstoffe, II¹⁾

NOTIZ ÜBER DIE „GERBSTOFFSÄURE“ DES
HIRSCHKOLBENSUMACH

Aus dem Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München

(Eingegangen am 16. März 1957)

In der vorausgehenden Arbeit über die Gerbstoffe des Hirschkolbensumach (*Rhus Typhina*)¹⁾ war darüber berichtet worden, daß der in Aceton lösliche Teil des Gerbstoffes durch aufeinanderfolgendes Ausschütteln mittels Essigesters bei neutraler Reaktion und bei p_{H3} in einen mengenmäßig überwiegenden neutralen Anteil („Gerbstoffphenol“) und einen sauren („Gerbstoffsäure“) zerlegt werden kann. Beide Anteile, von denen das „Gerbstoffphenol“ eingehender untersucht wurde, verhielten sich chemisch außerordentlich ähnlich und lieferten bei der Hydrolyse Gallussäure und Zucker, wobei als Zuckerbausteine in diesem Falle — anders als beim chinesischen Tannin — nicht nur Glucose, sondern Glucose, Arabinose und Rhamnose gefunden wurden. Obwohl die Ausschüttelung bei neutraler Reaktion zu einem scharfen Endpunkt führte, erwies sich überraschenderweise die gewonnene „Gerbstoffsäure“ bei elektrophoretischer Prüfung oder bei erneutem Ausschütteln immer wieder als ein Gemisch aus einer neutralen und einer sauren Komponente¹⁾, während andererseits das „Gerbstoffphenol“ zwar elektrophoretisch einheitlich erschien, aber bei erneutem Ausschütteln bei neutraler Reaktion nur zu 80% zurückzugewinnen war²⁾. Die papierchromatographische Prüfung zeigte, daß beide Fraktionen mit annähernd gleichem R_F -Wert wandern, wobei lediglich der Fleck der „Gerbstoffsäure“ etwas in die Länge gezogen war. Die quantitative Bestimmung der an beiden Fraktionen durch Säurehydrolyse in Freiheit gesetzten Komponenten Zucker und Gallussäure ergab geringfügige Unterschiede, denen aber im Hinblick auf die bekannten Nebenreaktionen bei der Säurehydrolyse derartiger Gerbstoffe keine große Bedeutung beizulegen war. Die zur Klärung dieser Befunde in Betracht gezogene Möglichkeit²⁾, daß „Gerbstoffphenol“ und „Gerbstoffsäure“ sich wechselseitig ineinander umwandeln und vielleicht im Verhältnis von Lacton und Säure zueinander stehen könnten, ist mit der Annahme eines normalen tanninartigen Aufbaues unverträglich; denn in einem Tannin sollten alle Gallussäure-Carboxyle esterartig gebunden sein und weder frei vorliegen, noch für eine Lactonbindung zur Verfügung stehen können.

Die geschilderten Beobachtungen haben eine andere und sehr einfache Deutung gefunden. Das auf p_{H7} gebrachte Gerbstoffgemisch ist ein gepuffertes System. Es enthält neben einer gewissen Menge gallussaurer und digallussaurer Salze im wesentlichen nur das schwachsaure Sumachtannin („Gerbstoffphenol“), dessen phenolische Hydroxylgruppen unter den eingehaltenen Bedingungen teilweise undissoziiert, teil-

1) I. Mitteil.: W. GRASSMANN, G. STIEFENHOFER und H. ENDRES, Chem. Ber. 89, 454 [1956].

2) G. STIEFENHOFER, Dissertat., Universität München 1956.

weise anionisch vorliegen. Entzieht man nun durch Ausschütteln dem Gleichgewicht freies Gerbstoffphenol, so steigt, was seinerzeit der Beobachtung entgangen war, das p_H auf Werte über 8 an, mit dem Ergebnis, daß nunmehr das restliche Tannin als Natriumsalz nicht mehr ausgeschüttelt werden kann. Die Ausschüttelung kommt also zu einem ziemlich scharfen Ende, obwohl Tannin in der wäßrigen Phase vorhanden ist, das nachher bei p_H 3 zusammen mit Gallussäure und Digallussäure in der „Säurefraktion“ erscheint. Aus der als „Gerbstoffsäure“ beschriebenen Fraktion konnte Gallussäure und Digallussäure durch Extraktion mit Äther abgetrennt und chromatographisch und elektrophoretisch identifiziert werden. Der Rest der Säurefraktion ist normales Sumachtannin und identisch mit dem Tannin der Phenolfraction. Es wird, unter entsprechender Erhöhung der Ausbeute an „Gerbstoffphenol“, zusammen mit der Phenolfraction erhalten, wenn man bei wiederholtem Ausschütteln jedesmal den p_H -Wert auf 7 nachstellt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Gewinnung des acetonlöslichen Gerbstoffes, die elektrophoretischen und chromatographischen Untersuchungen wurden wie beschrieben durchgeführt¹⁾.

In der Tab. werden die Ausbeuten an „Gerbstoffphenol“ und „Gerbstoffsäure“ gegenübergestellt, die erhalten werden, wenn der p_H -Wert nach jeder Ausschüttelung nachgestellt (Spalte a) und wenn ohne Nachstellen ausgeschüttelt wird (Spalte b). Einwaage je 500 mg Acetonextrakt. Die bei b) erhaltenen Ausbeuten entsprechen den früher mitgeteilten.

	Ausbeuten in %	
	a	b
„Gerbstoffphenol“	66.1	57.4
„Gerbstoffsäure“	0.92	9.8
Summe	67.02	67.2
Nicht ausschüttelbarer Rückstand*)	31.2	30.4

*) im wesentlichen Nichtgerbstoffe.

Isolierung und Identifizierung der sauren Komponenten: Die bei p_H 7 unter ständigem Nachstellen des p_H mit Essigester ausgeschüttelte wäßr. Phase wurde mit einigen Tropfen Schwefelsäure auf p_H 3.5 gebracht und mit Essigester ausgeschüttelt, bis keine Substanz mehr aufgenommen wird (Prüfung mit Eisenalaun). Die Essigesterphase wurde mit verd. Schwefelsäure gewaschen und getrocknet. Nach Verjagen des Lösungsmittels bei 40° i. Vak. hinterblieben in drei Versuchen 0.9; 0.92 und 1% Rückstand, bezogen auf die Einwaage an Acetonextrakt. Papierchromatographisch und elektrophoretisch konnte der Rückstand als *m*-Digallussäure und Gallussäure identifiziert werden. Nach 6-stdg. Hydrolyse mit 5-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad konnte nur Gallussäure gefunden werden. Der Misch-Schmp. mit käuflicher Gallussäure war ohne Depression.

BERICHTIGUNG

Jahrg. 87 [1954], Heft 10, S. 1490, 12. Zeile v. u., lies „C₁₉H₁₆O₅“ statt „C₂₉H₂₆O₅“

ebenda 1. Zeile v. u., lies „C₂₃H₂₀O₇“ statt „C₂₈H₂₀O₇“