

Über die Bestandtheile der Blätter von *Fraxinus excelsior* L.

Von

Dr. Wilh. Gintl,

k. k. Professor

und

Friedr. Reinitzer,

k. k. Assistent

am chemischen Laboratorium der deutschen technischen Hochschule zu Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. October 1882.)

Schon vor längerer Zeit hat der eine von uns die Bestandtheile der Blätter von *Fraxinus excelsior* zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung gemacht¹ und damals auch schon erwähnt, dass unter den Bestandtheilen derselben sich auch eine Gerbsäure findet, deren Untersuchung er in Aussicht stellte. Wir haben nun die Untersuchung in Gemeinschaft vorgenommen und theilen im Folgenden das Resultat derselben mit.

Zur Darstellung der Säure wurde aus frischen Blättern, die theils im Frühjahre, theils im Sommer gepflückt waren, unter gleichzeitiger Destillation und Cohobation ein wässriges Decoct bereitet, das nach dem Erkalten mit neutralem essigsäurem Bleioxyd vollständig ausgefällt wurde. Der erhaltene, bräunlichroth gefärbte, fast die ganze Menge der Gerbsäure enthaltende Niederschlag wurde rasch mit kaltem Wasser ausgewaschen und zunächst behufs Entfernung der in demselben gleichfalls enthaltenen Apfelsäure² zwei- bis dreimal mit etwa 10⁰/₀iger Essigsäure siedend heiss behandelt, wobei fast alles gerbsaure Blei in Lösung geht, während der grössere Theil des äpfelsauren Bleis nebst anderen Substanzen³ ungelöst zurückbleibt, der

¹ W. Gintl, Über einige Bestandtheile von *Fraxinus excelsior* L. Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. LVII u. LIX.

² L. c. Bd. LIX, pag. 51.

³ L. c. Bd. LIX, pag. 52.

kleinere Theil desselben aber sich beim Erkalten der Lösung fast völlig abscheidet. Die erhaltene, noch unreine essigsäure Lösung des Bleisalzes der Gerbsäure wurde nun behufs Reindarstellung dieser letzteren, einer weitgehenden fractionirten Fällung unterworfen, da zahlreiche Versuche, die Gerbsäure auf anderem Wege rein zu gewinnen, nicht zu dem gewünschten Resultate geführt hatten. Der Gang dieser Arbeit war der, dass die essigsäure Lösung des Bleiniederschlags durch Zusatz von Ammoniak portionenweise neutralisirt wurde, wodurch 9 Fractionen erhalten wurden. Sie waren von sehr verschiedener Farbe. Die erste Fraction war dunkelbraungrün, die zweite war bereits heller gefärbt, die dritte hatte eine braungelbe, die vierte, fünfte und sechste eine goldgelbe Farbe; die siebente und achte war schon sehr hellgelb gefärbt und die neunte endlich war ganz weiss. Von diesen Niederschlägen lieferten die Fractionen III, IV und V die relativ reinste Gerbsäure während die Fractionen I und II neben der Gerbsäure auch etwas von Oxydationsproducten derselben enthielten. Da die Bleiverbindung der durch Oxydation veränderten Gerbsäure sich in Essigsäure schwieriger löslich erwies als die der reinen, so wurde es versucht durch Behandeln der Fractionen I und II mit zur Lösung unzureichenden Mengen von Essigsäure und Fällen der erhaltenen Lösungen mit Ammoniak, diese Fractionen zu reinigen, was auch gelang. Die so erhaltenen Niederschläge wurden nun durch Decantation mit kaltem Wasser gewaschen, eine Operation, die, wie wir fanden, möglichst rasch geführt werden muss, da sich anderenfalls die Niederschläge, besonders die Fractionen III, IV und V unter dem Einflusse von Luft und Licht leicht verändern. Die vollkommen ausgewaschenen Niederschläge wurden hierauf einzeln in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die erhaltenen Lösungen möglichst rasch in einen Kolben filtrirt, der vorher mit Kohlensäure gefüllt worden war und das Filtrat durch einen Kohlensäurestrom vom Schwefelwasserstoff befreit. Die so erhaltenen Lösungen wurden sofort im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockene gebracht. Diese Vorsichtsmassregeln schienen uns unerlässlich, um eine Oxydation der Gerbsäure zu verhindern; wir überzeugten uns jedoch später, dass eine nicht allzu lange Berührung der Gerbsäurelösung mit der Luft, besonders bei Lichtabschluss und

gewöhnlicher Temperatur, ohne merkbaren Einfluss auf die Zusammensetzung derselben ist. Aus den ersten fünf Fractionen erhielten wir so hellbraun gefärbte Massen, die in zwei Fällen (Fraction I und II) eine deutlich strahlige Textur zeigten, somit eine krystallinische Beschaffenheit hatten. Die Trockenrückstände der ersten zwei Fractionen waren kaum hygroskopisch, sehr spröde und leicht pulverisierbar. Auch jene der Fractionen III, IV und V zeigten nur geringe Hygroskopicität. Dagegen erwies sich der Rückstand der Fractionen VI, welche schon reichliche Mengen von Äpfelsäure enthielt und die Rückstände der Fractionen VII, VIII und IX sämmtlich sehr hygroskopisch und bildeten syrupartige, stark sauer reagirende Massen, von denen die ersten beiden neben geringen Mengen der Gerbsäure, Äpfelsäure in ziemlicher Menge, etwas Inosit, einen gummiartigen Körper, und ziemlich viel amorpher Kieselsäure enthielten, welche letztere durch das Eindampfen im Vacuum unlöslich geworden war, während die letzte Fraction (IX) gar keine Gerbsäure mehr, sondern nur etwas Äpfelsäure und Mannit und der Hauptsache nach oben erwähnten gummiartigen Körper enthielt.

Die aus den ersten fünf Fractionen dargestellten Gerbsäuren wurden nun zunächst auf ihr Verhalten gegen Lösungsmittel geprüft, um sie auf ihre Reinheit zu untersuchen. Es zeigte sich sehr bald, dass nur noch wasserfreier Alkohol im Stande ist, diese Körper in 2 verschiedene Substanzen zu scheiden. Gegen alle übrigen in Verwendung gezogenen Lösungsmittel nämlich: Alkohol von 90 Vol. %, Äther, Benzol, Chloroform, Essigsäureäthylester und Eisessig verhielten sie sich wie ein einheitlicher Körper. Es wurden daher die sämmtlichen Fractionen, jede für sich, einer Behandlung mit absolutem Alkohol unterzogen. Zu diesem Behufe wurden die Substanzen in starkwandige Kolben gebracht, die unmittelbar vorher mit trockener Kohlensäure gefüllt worden waren, mit absolutem Alkohol übergossen, gut verschlossen und nach öfterem Umschwenken, im Dunkeln absitzen gelassen. Die klare Lösung wurde hierauf in einen zweiten, ebenfalls mit Kohlensäure gefüllten Kolben filtrirt und die eben beschriebene Operation so oft wiederholt, bis der Alkohol nicht mehr gelb gefärbt erschien. Es löst sich auf diese Weise der grösste Theil der Gerbsäure zu einer goldgelben Flüssigkeit und nur ein kleiner Theil bleibt als

eine schwarzbraune Masse zurück, die auffallend leicht in Wasser löslich ist. Sie wurde in Wasser gelöst und im Vacuum eingedampft. Die vereinigten Filtrate wurden nun durch Destillation im Kohlesäurenstrom vom grössten Theil des Alkohols befreit und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Es bleibt hiebei eine höchst geringe Menge einer in Wasser unlöslichen Substanz zurück, die wahrscheinlich einer, durch das längere Kochen unter dem Einflusse des Alkohols vor sich gegangenen Anhydritbildung ihren Ursprung verdankt. Die Lösung wurde daher filtrirt, hierauf im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockene gebracht und der Trockenrückstand sorgfältig aufbewahrt. Die auf diese Weise erhaltenen, den fünf verschiedenen Fractionen entstammenden Substanzen erschienen sowohl in Ansehung ihres Verhaltens gegen Lösungsmittel, als auch gegen Reagentien, von gleichartigem Verhalten und zeigten auch eine so weit zureichende Übereinstimmung in der Zusammensetzung, dass man dieselben wohl als einer einheitlichen Verbindung angehörig ansehen darf.

Diese Substanz, die wir vorläufig für die reine Fraxinus-Gerbsäure ansehen müssen, stellt eine völlig amorphe, gelbbraune, glänzende, spröde Masse dar, die zerrieben ein goldgelbes Pulver liefert, das an feuchter Luft allmählig wieder zu einer gelbbraunen, glänzenden klebrigzähen Masse zusammenfliesst. Sie löst sich in Wasser zu einer, je nach der Concentration, goldgelben bis braunrothen Flüssigkeit auf, die blaues Lackmuspapier schwach röthet, und einen bittern und herben Geschmack hat. Alkohol und Essigsäure jeder Concentration sowie Essigsäureäthylester nehmen sie leicht auf. Dagegen ist sie in Benzol, Chloroform und wasserfreiem Äther absolut unlöslich. Wasserhaltiger Äther löst wie es scheint, nach Massgabe seines Wassergehaltes, geringe Mengen von derselben. Die mässig concentrirte wässrige Lösung wird durch Schwefelsäure und Salzsäure in ähnlicher Weise gefällt, wie dies schon von Berzelius für das Tannin nachgewiesen worden ist. Der Niederschlag ist hellgelb, fast weiss, im Überschusse der Säuren sowie beim Erwärmen löslich. Beim Erkalten kommt er wieder zum Vorschein. Man kann dieses Verhalten auch zur Reindarstellung der Gerbsäure verwenden, doch ist seine Anwendung, wie wir uns überzeugten, nicht empfehlenswerth, da sie mit grossen Verlusten verbunden ist

und überdies zur Bildung eigenthümlicher harzartiger Substanzen führt, die, wie es scheint, durch Wasserentziehung aus der Gerbsäure entstehen.

Durch Sättigung der wässrigen Gerbsäurelösung mit Kochsalz lässt sich die ganze Menge ersterer als gelblichweisser Niederschlag fällen und nur sehr verdünnte Lösungen werden hiedurch nicht mehr gefällt, eine Eigenschaft, die die Fraxinus-Gerbsäure mit den übrigen bisher genauer untersuchten Gerbsäuren gemein hat.

Brechweinstein fällt die wässrige Lösung der Gerbsäure nicht, Bleiacetat dagegen bringt auch in verdünnten Lösungen einen schön goldgelben Niederschlag hervor, der in Wasser ganz unlöslich ist, sich aber leicht, und schon in der Kälte, in Essigsäure löst. In Berührung mit Luft, namentlich auch beim Auswaschen, oxydirt er sich sehr rasch und wird hiedurch schmutzig braungrün gefärbt. Wie bereits erwähnt, wird er hiebei auch in Essigsäure schwerer löslich. Eisenchlorid färbt die wässrige, sowie die alkoholische Lösung der Gerbsäure unter gleichzeitiger Bildung eines Niederschlages schön dunkelgrün, welche Färbung durch Zusatz von einfach- oder doppeltkohlensauerem sowie von ätzenden Alkalien in Blutroth übergeht. Sowohl die grüne als auch die rothe Färbung wird bei längerem Stehen schmutzig, was wahrscheinlich von einer Reduction des Eisenchlorids und einer entsprechenden Oxydation der Gerbsäure herrührt. Dieser Reaction zufolge muss daher die Gerbsäure, wenn die Anschauungen Hugo Schiff's richtig sind, vertretbare Hydroxylgruppen enthalten, was sich auch durch die späteren Versuche bestätigte. Nimmt man das Neutralisiren der durch Eisenchlorid grün gefärbten Lösung mit einer sehr verdünnten Alkalilösung vor, so kommt man endlich zu einer schmutzig braungrünen Färbung, die gegen den geringsten Überschuss von Säure oder Alkali sehr empfindlich ist, so dass ein Tropfen einer Zehntel-Normal-Alkalilösung sie sofort röthet, während ein Tropfen einer ebenso concentrirten Säurelösung sofort die Grünfärbung herstellt. Aus alkalischer Kupferlösung wird schon durch eine geringe Menge der Gerbsäurelösung Kupferoxydul ausgeschieden. Es geschieht dies jedoch erst in der Wärme. In Lösungen von

Quecksilberchlorid erzeugt die Gerbsäure erst nach tagelangem Stehen einen schwachen Niederschlag von Quecksilberchlorür.

Die Elementaranalyse, welcher die Fractionen II, III und IV einzeln unterworfen wurden, ergab folgende Werthe:

Fraction II. 0·3299 Grm. Substanz im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet gaben 0·6671 Grm. Kohlensäure und 0·1696 Grm. Wasser.

Fraction III. 0·3038 Grm. Substanz ebenso getrocknet gaben 0·6113 Grm. Kohlensäure und 0·1533 Grm. Wasser.

Fraction IV. 0·2877 Grm. Substanz in der gleichen Weise getrocknet gaben 0·5762 Grm. Kohlensäure und 0·1454 Grm. Wasser.

Um zu ermitteln, ob die Substanz nicht bei höherer Temperatur noch Wasser verliert, wurden die Fractionen III und IV bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrocknet. Die Analyse derselben gab folgende Zahlen:

Fraction III. 0·2692 Grm. Substanz gaben 0·5624 Grm. Kohlensäure und 0·1313 Grm. Wasser.

Fraction IV. 0·2732 Grm. Substanz gaben 0·5691 Grm. Kohlensäure und 0·1374 Grm. Wasser.

Aus diesen Ergebnissen berechnet sich für die im Vacuum getrocknete Gerbsäure die Formel $C_{13} H_{16} O_7$, welche verlangt:

	Berechnet	Gefunden		
		Fraction II.	Fraction III.	Fraction IV.
C_{13}	54·92	54·99	54·87	54·65
H_{16}	5·63	5·70	5·60	5·61
O_7	39·45	—	—	—

während für die im Kohlensäurestrom bei 100° C getrocknete Substanz sich die Formel $C_{26} H_{30} O_{13} = 2(C_{13} H_{16} O_7) - H_2O$ berechnet, welche verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
		Fraction III.	Fraction IV.
C_{26}	56·72	56·86	56·81
H_{30}	5·45	5·40	5·58
O_{13}	37·83	—	—

Da die Gerbsäure durch das Trocknen ihre Löslichkeitsverhältnisse gegen Wasser verändert, insoferne sie in kaltem Wasser fast unlöslich wird und sich in heissem Wasser nur sehr

wenig löst, so lässt sich trotz des Umstandes, dass die übrigen Eigenschaften derselben unverändert bleiben, das Product der Trocknung bei 100° C. nicht mehr als unveränderte Gerbsäure ansehen, sondern muss zum mindesten als ein partielles Anhydrit derselben aufgefasst werden, für welches die Formel $C_{26} H_{30} O_{13}$ den einfachsten Ausdruck darstellen würde.

Zur Gewinnung eines Einblickes in die Constitution der Gerbsäure wurde zunächst die Einwirkung von verdünnten Säuren sowohl, wie auch jene von Barythydrat bei höherer Temperatur studirt. Wie sich erwarten liess, lieferten verdünnte Säuren weder beim fortgesetzten Kochen am Rückflusskühler, noch im zugeschmolzenen Rohre bei 100° C. auch nur Spuren von Glukose; ebensowenig lieferte die Einwirkung von Barythydrat ein Spaltungsproduct, das als Kohlehydrat anzusprechen gewesen wäre. Gleichwohl bleiben diese Operationen nicht ohne Einwirkung. Verdünnte Säuren liefern eine flockige, braune, in kaltem Wasser unlösliche Substanz, die in Alkohol mit brauner Farbe löslich ist. Es entsteht jedoch stets nur eine so geringe Menge derselben, dass es unmöglich war sie zu untersuchen, umsomehr, als zwei Elementaranalysen zeigten, dass sie je nach den Verhältnissen der Darstellung eine verschiedene Zusammensetzung hat. Beim Kochen der Gerbsäure mit Ätzbaryt im Wasserstoffstrom tritt diese Substanz nicht auf, sondern man erhält nach dem Ausfällen des Baryumhydroxydes eine gelbe Lösung, die mit Eisenchlorid eine schön grüne Färbung gibt, welche beim allmäligen Zusatz von Natriumcarbonat erst schön blau und hierauf violetroth wird. Diese Reaction kommt der Protocatechusäure zu. Wegen Mangels an Substanz war es leider nicht möglich, die bei der ersten Krystallisation des in Rede stehenden Körpers resultirenden, warzenförmigen Krystallaggregate weiter zu reinigen, weshalb die Elementaranalyse derselben keine zufriedenstellenden Resultate ergab. Bleibt daher auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei einer weiteren Untersuchung, die wir uns diesbezüglich vorbehalten, die Identität unseres Reactionsproductes mit Protocatechusäure sich nicht bestätigen würde, so erscheint es mit Rücksicht auf die derselben zukommende Reaction doch höchst wahrscheinlich, dass es sich hier um die Bildung von Protocatechusäure handelt.

Behufs Feststellung der Anzahl der in der Gerbsäure vorhandenen vertretbaren Hydroxylgruppen, wandten wir zunächst die Methode von Schiff an, nach welcher das Acetylderivat der Substanz durch Magnesiumoxyd zersetzt wird.

Das Acetylderivat kann man sehr leicht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrit erhalten. Wenn man die Gerbsäure mit Essigsäureanhydrit am Wasserbade erhitzt, so löst sich dieselbe sehr rasch zu einer braungelben Flüssigkeit. Wie wir uns überzeugten, ist ein weiteres Erhitzen nicht mehr nöthig, da man stets Producte von gleichen Eigenschaften erhält. Versetzt man die Lösung mit Wasser, so zersetzt sich das Essigsäureanhydrit allmählig und es fällt ein bräunlichweisser Niederschlag heraus, der nach dem Waschen mit Wasser und dem Trocknen im Vacuum eine fast rein weisse Substanz darstellt, die einen kaum merkbaren Stich ins Gelbe hat. Das so erhaltene Acetylderivat ist in Wasser und Äther unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol mit gelbbrauner Farbe. Durch Eisenchlorid wird diese Lösung nicht verändert. Fällt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so entsteht zwar sofort eine milchige Trübung, aber es setzt sich weder bei vermehrtem Wasserzusatz noch bei längerem Stehen ein Niederschlag ab. Versetzt man jedoch die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Calciumchloridlösung, so ballt sich sofort der Niederschlag zu grossen Flocken zusammen, die sich aus der klaren Lösung absetzen. Beim Auswaschen geht jedoch der Niederschlag wieder durch's Filter, und um dies zu vermeiden muss die Flüssigkeit vorher auf 50—60° C. erhitzt werden, wodurch die Flocken compacter werden, sich etwas dunkler färben und sich dann bequem auswaschen lassen. Man darf jedoch nicht bis zum Sieden erhitzen, da hiedurch die Acetylgerbsäure weich und klebrig wird und sich fest an die Glaswände anlegt.

Die Acetylgerbsäure stellt eine amorphe, beim Zerreiben sehr stark elektrisch werdende gelblichweisse Masse dar, die beim Erhitzen auf 100° C. allmählig erweicht und bei wenig höherer Temperatur zu einer Flüssigkeit schmilzt, die nach dem Auskühlen in dünnen Schichten mit bernsteingelber Farbe durchsichtig ist, in dickeren Schichten jedoch dunkelbraun erscheint. Die Bestimmung des Schmelzpunktes erschien, da die Substanz nur ganz allmählig in den flüssigen Zustand übergeht, unthunlich. Zur

Ermittlung der Zusammensetzung der Acetylgerbsäure wurden 0.2230 Grm. Substanz im Luft- und Sauerstoffstrom verbrannt, wobei sie 0.6550 Grm. Kohlensäure und 0.1044 Grm. Wasser gaben. Hieraus berechnet sich die Formel $(C_{13}H_{14}O_5) (C_2H_3O_2)^2$.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₇	55.43	55.64
H ₂₀	5.43	5.20
O ₉	39.14	—

Bei dem Versuche der Zersetzung des Acetylderivates mit Magnesiumoxyd ergab sich, dass dasselbe weder bei gewöhnlichem noch bei höherem Luftdruck damit reagirte. Wir versuchten daher, um die Bestimmung der Anzahl von gebundenen Acetylgruppen vorzunehmen, die Acetylgerbsäure mit Natriumhydroxyd zu zersetzen und durch Destillation der Lösung mit Schwefelsäure die Essigsäure abzuscheiden und zu bestimmen, ein Weg, der jedoch zu so unzuverlässlichen Resultaten führte, dass wir auf die weitere Verfolgung desselben verzichteten.¹ Erschien somit die Acetylgerbsäure zur Ermittlung der Anzahl vertretbarer Hydroxylgruppen unbrauchbar, so liess sich erwarten, dass dies durch die Elementaranalyse des Benzoylderivates möglich sein werde.

Zur Darstellung der Benzoylgerbsäure wurde die Gerbsäure mit geschmolzenem Benzoësäureanhydrit durch mehrere Stunden im Paraffinbade auf etwa 130° C. erhitzt. Die Gerbsäure löste sich langsam zu einer braunen Flüssigkeit. Nach dem Auskühlen wurde die erstarrte Masse mit Äther, der das Benzoylderivat völlig ungelöst lässt, erschöpft, und der Rückstand in Alkohol gelöst, wobei

¹ Der Umstand, dass das Acetylderivat der Gerbsäure in Wasser ganz unlöslich ist, veranlasste uns zu versuchen, ob sich dasselbe nicht zur Reindarstellung der letzteren verwenden lasse. Eine Partie Gerbsäure, die noch mit Äpfelsäure und anderen Substanzen verunreinigt war, wurde acetylirt, das ausgewaschene Product mit frisch gefälltem Bleihydroxyd im Wasserstoffstrom gekocht, ausgewaschen, und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die erhaltene Substanz war jedoch nicht vollkommen rein, da sie kleine Mengen eines in Wasser schwerer löslichen Zersetzungsproductes der Gerbsäure, sowie etwas Essigsäure enthielt, die offenbar als basisch essigsaures Blei zurückgeblieben war, und musste erst neuerdings durch fractionirte Fällung gereinigt werden. Wir verliessen daher wieder diese Methode.

ein kleiner, wahrscheinlich durch Überhitzung veränderter Theil ungelöst blieb. Nach Abscheidung desselben wurde die alkoholische Lösung zum Theil direct am Wasserbade eingedampft, wobei man einen dunkelbraunen Abdampfrückstand erhält, der erst beim Zerreiben hellbraun wird, zum Theil durch Wasser gefällt. Bei letzterer Operation muss ebenso wie bei der Acetylgerbsäure durch Zusatz von Chlorcalcium und Erwärmen der Flüssigkeit die Neigung des Niederschlages zu dauernder Suspension behoben werden.

Man erhält so ein hellbraunes Pulver, das in Wasser und Äther unlöslich, in Alkohol löslich ist, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht verändert wird und das beim Reiben ebenfalls elektrisch wird, jedoch in geringerem Grade als das Acetylderivat. Die Elementaranalyse der bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

1. 0.1185 Grm. Substanz, durch Eindampfen der alkoholischen Lösung erhalten, gaben 0.28645 Grm. Kohlensäure und 0.0516 Grm. Wasser.
2. 0.2940 Grm. Substanz, durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser und Calciumchlorid in der Wärme und Auswaschen des Niederschlages mit Wasser erhalten, gaben 0.6980 Grm. Kohlensäure und 0.1303 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{13}H_{14}O_5(C_7H_5O_2)^2$.

	Berechnet	Gefunden	
		1	2
C_{27}	65.91	65.92	64.74 ¹
H_{24}	4.87	4.83	4.92
O_9	29.22	—	—

Für die Formel $C_{26}H_{32}O_{14}$ gerechnet, würden dem Gerbsäuremoleküle sonach vier vertretbare Hydroxylgruppen zukommen und als näherer Ausdruck die Formel $C_{26}H_{28}O_{10}(OH)^4$ berechtigt erscheinen.

¹ Der Umstand, dass die Analyse 2 nicht mit der Analyse 1 und der berechneten Formel übereinstimmt, hat seinen Grund offenbar darin, dass der hiezu verwendeten Substanz durch die längere Berührung mit Wasser, theilweise bei höherer Temperatur, etwas Benzoësäure durch Zersetzung und Auswaschen entzogen wurde.

Mit Rücksicht auf die Erfahrung, dass Körper, welche unvertretene Hydroxylgruppen enthalten, die, ob ihrer leichten Zersetzbarkeit meist unthunliche Substitution durch Halogene gestatten, wenn die Hydroxyle durch Säureradikale vertreten sind, schien es uns angemessen, zu versuchen, ob sich nicht die Acetylgerbsäure bromiren, eventuell nitriren lasse. In der That gelingt dies leicht, wenn man der Lösung der Acetylgerbsäure in Eisessig, oder besser in Essigsäureanhydrit, unter guter Abkühlung tropfenweise Brom oder rauchende Salpetersäure zusetzt. Nach beendeter Reaction fällt man mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn im Vacuum über Schwefelsäure. Sowohl die Brom- als auch die Nitro-Acetylgerbsäure stellt, auf diese Weise erhalten, ein licht orangerotheres Pulver dar, welches in Wasser und Äther sehr schwer, in Alkohol leicht mit braunrother Farbe löslich ist. Ganz unlöslich in Wasser sind jedoch diese Körper nicht und namentlich die Nitro-Acetylgerbsäure scheint darin etwas leichter löslich zu sein, da sie dem Wasser einen höchst unangenehmen bitteren Geschmack ertheilt. Auf Platinblech erhitzt, entzündet sich diese letztere Verbindung plötzlich und verpufft schwach. Die Elementaranalyse der im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrockneten Brom-Acetylgerbsäure ergab folgende Resultate:

1. 0·3737 Grm. Substanz mit Bleichromat und Kupferoxyd verbrannt gaben 0·5564 Grm. Kohlensäure und 0·1301 Grm. Wasser.
2. 0·3283 Grm. Substanz gaben mit Salpetersäure und Silbernitrat nach der Methode von Carius behandelt 0·18298 Grm. Bromsilber.
3. 0·3152 Grm. Substanz gaben ebenso 0·17528 Grm. Bromsilber.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{34}H_{37}O_{18}Br_3 + 2(H_2O)$.

	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
C_{34}	40·43	40·60	—	—
H_{41}	4·06	3·86	—	—
O_{20}	31·71	—	—	—
Br_3	23·78	—	23·72	23·73

Es geht hieraus zunächst hervor, dass die Formel der Gerbsäure, wie wir sie oben berechnet haben, zum mindesten verdoppelt werden muss und dass sohin die Zusammensetzung der Gerbsäure durch den Formelausdruck $C_{26}H_{32}O_{14}$, die der Anhydrosäure durch den Ausdruck $C_{52}H_{60}O_{28}$ zu geben sein dürfte.

Was das sonstige Verhalten der Fraxinusgerbsäure anbelangt, so sind wir, so weit das uns zur Verfügung stehende Materiale die weitere Untersuchung bisher gestattete, in der Lage, noch Folgendes anzuführen.

Behandelt man die Gerbsäure mit einem Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure, so tritt sofort ein starker und unverkennbarer Geruch nach Chinon auf. Schon Stenhouse¹ hat dies beobachtet, da er angibt, dass in den Blättern von *Fraxinus excelsior* eine Substanz vorhanden ist, aus der man Chinon darstellen kann. Diese Reaction macht es sehr wahrscheinlich, dass die Gerbsäure keinen sogenannten condensirten Benzolkern enthält, sondern dass in dem Molekül derselben blos ein Benzolkern enthalten ist, oder falls mehr als einer vorhanden wäre, die Verbindung derselben keine sehr feste ist.

Wird die Gerbsäure im Kohlensäurestrom in einer kleinen Retorte allmählig erhitzt, so beginnt sie bei etwa 100° C. weich zu werden, ist bei ungefähr 120° flüssig, wird dann wieder dickflüssig und schaumig, bis sie bei etwa 180° wieder ganz dünnflüssig geworden ist. Erst bei etwa 220° beginnt ein gelbliches Öl zu destilliren, was etwa bis 260° dauert. Bei dieser Temperatur ist die Destillation zu Ende. Die Menge des abdestillirten gelblichen Öles ist im Vergleiche zu der Menge der angewendeten Substanz und der zurückbleibenden porösen glänzenden Kohle sehr gering. Es gibt mit Eisenchlorid eine schön grüne Färbung, was wahrscheinlich von beigemengtem Brenzcatechin herrühren dürfte. Wir behalten uns vor, über diese Verhältnisse nach Beschaffung eines grösseren Materialvorrathes noch weitere Untersuchungen anzustellen.

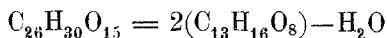
Es wurde früher angegeben, dass die Gerbsäure behufs ihrer Reinigung mit absolutem Alkohol behandelt wurde und dass hiebei ein in Alkohol unlöslicher braunschwarzer Körper zurück-

¹ Pharm. J. a. Transact. 13, pag. 382 u. Pharm. Centralbl. 1854. Nr. 11.

blieb. Die Ausbeute an diesem Körper war so gering, dass wir nur seine elementare Zusammensetzung und sein allgemeines Verhalten gegen Reagentien feststellen konnten, was uns jedoch wenigstens bezüglich seines Verhältnisses zur Gerbsäure selbst aufklärte. Der Körper ist glänzend braunschwarz, ungemein spröde und leicht zerreiblich und im Gegensatze zur Gerbsäure nicht im mindesten hygroskopisch. Im Wasser ist er, wie schon erwähnt wurde, leicht zu einer gelbbraunen Flüssigkeit löslich, welche geschmacklos ist und Lackmuspapier nicht verändert. Dieselbe gibt mit Bleiacetat einen braungrünen Niederschlag, der genau dieselbe Farbe hat, welche das gerbsaure Bleioxyd durch Oxydation an der Luft annimmt, und der in Essigsäure löslich ist. Die wässrige Lösung verhält sich gegen Säuren und gegen Kochsalz genau ebenso wie die Lösung der Gerbsäure. Mit Eisenchlorid entsteht in derselben eine schmutzig braungrüne Fällung, welche durch Alkalien blutroth wird, bei grösserem Zusatz derselben sich jedoch zu einer gelbrothen Flüssigkeit löst. Auch Säuren lösen den Niederschlag und zwar mit gelbrother Farbe. In 92—96percentigem Alkohol ist die in Rede stehende Substanz unlöslich, löst sich jedoch schon in nur wenig verdünnterem Alkohol auf. Ebenso verhält sie sich gegen Essigsäure. In Essigsäureäthylester ist sie nur in sehr geringer Menge löslich und ganz unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Auch in Essigsäureanhydrit ist sie fast unlöslich. Aus alkalischer Kupferlösung reducirt sie unter denselben Umständen wie die Gerbsäure Kupferoxydul. Zur Analyse wurde eine Partie im Vacuum, eine andere im Kohlensäurestrom bei 100° C. getrocknet. Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe :

1. 0·2456 Grm. im Vacuum getrocknet, gaben 0·4726 Grm. Kohlensäure und 0·1234 Grm. Wasser.
2. 0·2562 Grm. im Kohlensäurestrom bei 100° C. getrocknet, gaben 0·5070 Grm. Kohlensäure und 0·1278 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich für die im Vacuum getrocknete Substanz als einfachster Ausdruck die Formel $C_{13}H_{16}O_8$, für die bei 100° C. getrocknete Substanz die Formel



		Berechnet	Gefunden
1.	C ₁₃	52·00	52·47
	H ₁₆	5·33	5·58
	O ₈	42·66	—
2.	C ₂₆	53·60	53·93
	H ₃₀	5·15	5·55
	O ₁₅	41·24	—

woraus folgt, dass die Substanz sich zur ursprünglichen Gerbsäure wie eine Säure zum Aldehyd verhält.

Ausser diesem zur Fraxinusgerbsäure in sehr naher Beziehung stehenden Abkömmling beobachteten wir weiters auch die Bildung eines anderen Abkömmlings, der sich immer zu bilden scheint, wenn die (an sich schwach saure) Gerbsäure in neutraler oder sehr schwach alkalischer Lösung bei Luftzutritt am Wasserbade wiederholt eingedampft wird. Es hinterbleibt dann beim Übergiessen mit Wasser eine weiche, klebrige, braune Masse, die am Boden des Gefässes zu einem Kuchen zusammenfliesst. Im Vacuum getrocknet stellt dieselbe eine spröde, braune, harzartige Masse von catechuartigem Ansehen dar. In kaltem Wasser ist dieselbe nur sehr wenig, in heissem etwas mehr löslich, fällt jedoch beim Erkalten in Form einer milchigen Trübung, die sich nach einiger Zeit wieder in eine braune klebrige Masse verwandelt, heraus. Gleichzeitig bildet die Substanz auf der Oberfläche des Wassers stets dünne schillernde Häutchen. Zur Reinigung wurde die Substanz in 96percentigem Alkohol gelöst, wobei ein nicht unbedeutlicher Rückstand blieb, und durch Wasserzusatz in zwei Fractionen zerlegt. Nur die hierbei gefällte, somit bloß in nicht zu verdünntem Alkohol lösliche Substanz haben wir vorerst untersucht. Sie wurde noch mit absolutem Alkohol behandelt, um eine kleine Menge eines darin unlöslichen Körpers abzuschneiden. So gereinigt stellt dieselbe ein braunes Pulver dar, das in absolutem und nicht zu verdünntem Alkohol, in Eisessig und concentrirter Essigsäure und in Essigäther vollkommen löslich, in Wasser, Äther und Benzol dagegen ganz unlöslich ist. Siedendes Wasser löst nur geringe Mengen, die demselben einen

bitteren Geschmack ertheilen, beim Erkalten jedoch wieder als gelblicher Niederschlag herausfallen. In Alkalien löst es sich leicht mit intensiv gelber Farbe, wobei ein schwacher, an Thee erinnernder Geruch auftritt. Die alkoholische Lösung verhält sich gegen Eisenchlorid genau ebenso wie die Gerbsäure und reducirt wie diese alkalische Kupferlösung. Auch liefert dieser Körper in analoger Weise ein Acetyl- und Benzoyl-Derivat. Mit Ätzkali geschmolzen gibt er eine Substanz, die mit Eisenchlorid die Reaction der Protocatechusäure zeigt.

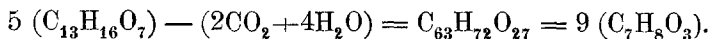
Die im Kohlensäurestrom bei 100° C. getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

1. 0·2322 Grm. Substanz gaben 0·5085 Grm. Kohlensäure und 0·1199 Grm. Wasser.
2. 0·2320 Grm. Substanz gaben 0·5088 Grm. Kohlensäure und 0·1198 Grm. Wasser.

Hieraus würde sich als einfachste Näherungsformel $C_7H_8O_3$ berechnen.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C_7	60·00	59·72	59·81
H_8	5·78	5·74	5·73
O_3	34·22	—	—

Den Eigenschaften des Körpers nach zu schliessen ist diese Formel offenbar zu vervielfachen und könnte man sich vorstellen, dass derselbe durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser aus mehreren Molekülen der Gerbsäure entstanden ist, wie aus folgendem Schema erhellt:

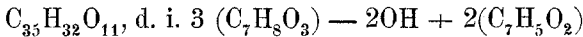


Zur näheren Charakterisirung des Körpers stellten wir ein Benzoylderivat desselben dar. Zu diesem Ende wurde die Substanz in derselben Weise wie die Gerbsäure mit Benzoësäureanhydrit behandelt, die erhaltene Schmelze zunächst mit Äther, dann mit Alkohol ausgewaschen, sodann in Chloroform gelöst und aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Die so erhaltene Substanz stellt ein hellbraunes, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliches,

in Chloroform lösliches Pulver dar, das sich beim Trocknen im Kohlensäurestrom schon bei 120° C. zu schwärzen beginnt, ohne hiebei zu schmelzen. Zwei Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz, von verschiedenen Darstellungen herrührend, ergaben folgendes Resultat:

1. 0·1927 Grm. Substanz gaben 0·4699 Grm. Kohlensäure und 0·0860 Grm. Wasser.
2. 0·1333 Grm. Substanz gaben 0·3281 Grm. Kohlensäure und 0·0604 Grm. Wasser.

Hieraus ergibt sich eine procentische Zusammensetzung, welche der Formel



entspricht.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C ₃₅	66·88	66·50	67·12
H ₃₂	5·09	4·95	5·03
O ₁₁	28·03	—	—

Es kommen sonach auf je 3 (C₇H₈O₃) zwei vertretbare Hydroxylgruppen, daher auf 9 (C₇H₈O₃) die Anzahl derselben sechs ist, welches Verhältniss mit dem oben in Rechnung gesetzten Austritte von 4H₂O auf 5 (C₁₃H₁₆O₇), welche im ganzen 10 vertretbare Hydroxylgruppen enthalten, auch vollkommen im Einklange steht. Mit Rücksicht auf die oben als wahrscheinlich bezeichnete Formel der Gerbsäure C₂₆H₃₂O₁₄ müsste die Formel dieses Abkömmlings zum mindesten den Ausdruck C₆₃H₇₂O₂₇ erhalten, in welchem sechs unvertretene Hydroxylgruppen enthalten wären.

Das ätherische Öl.

Bei der Bereitung des wässrigen Decoctes der Blätter von *Fraxinus excelsior* tritt stets ein angenehmer Theegeruch auf, welcher einem mit den Wasserdämpfen entweichenden ätherischen Öle angehört. Die Menge dieses Öles ist jedoch äusserst gering und seine Gewinnung überdies durch die grosse Neigung desselben,

sich zu oxydiren und hiebei unter Annahme eines immer unangenehmer werdenden Geruches zu verharzen, wesentlich erschwert. Um es möglichst vollständig zu gewinnen, müssen die ganz frischen Blätter mit Wasser destillirt werden, und das resultirende, nur schwach opalisirende, aber kein Öl ausscheidende Destillat mit möglichst reinem Äther ausgeschüttelt werden. Man erhält so eine ätherische Lösung des Öles, die nach dem Abdestilliren des Äthers das durch verharzte Producte braun gefärbte Öl hinterlässt.

Die Ausbeuten, die man so erhält, sind ungemein gering, so dass man bemüssigt ist, den meist nur einen schwachen Anflug an der Innenwandung des Destillirkolbens bildenden Destillationsrückstand in Alkohol aufzunehmen. Zur Abscheidung des ätherischen Öles aus der so zunächst resultirenden alkoholischen Lösung wurde dieselbe mit einer gesättigten Kochsalzlösung versetzt, hierauf das abgeschiedene Öl abgehoben und aus einem kleinen Kölbchen wiederholt über Chlorcalcium rectificirt, um sofort in kleine, direct für die Elementaranalyse verwendbare Glaskügelchen eingeschmolzen zu werden. Für je 50 Kilo frischer Blätter erhielten wir von so gereinigter Substanz einmal 0·0390 Grm., ein andermal 0·0546 Grm., ein drittes mal 0·0601 Grm. Die erste Substanz stammt von Blättern, die im Anfang des October, die zweite aus solchen die im August und die dritte aus Blättern, die Mitte Juni gepflückt worden waren. Da die Gewinnungsweise in allen Fällen dieselbe war, so können die erhaltenen Quantitäten auch annäherungsweise als ein Mass des Gehaltes der Blätter an ätherischem Öl zu verschiedenen Jahreszeiten angesehen werden und erscheinen zum mindesten die jüngsten Blätter relativ reicher an Öl als die älteren. Das zweimal rectificirte Öl stellt eine farblose Flüssigkeit dar, deren intensiver und sehr angenehmer Geruch lebhaft an den Duft der Syringa-Blüthen erinnert.

Der Siedepunkt der beiden ersten Substanzen war nicht constant, sondern stieg continuirlich von 110—160° C. Da bei so geringen Substanzmengen an ein Fractioniren nicht zu denken war, so begnügten wir uns, je eine Elementaranalyse derselben auszuführen, deren Resultate jedoch eine so ungenügende Über-

einstimmung zeigten, dass wir auf jede Folgerung aus denselben verzichten mussten.¹

Ganz anders verhielt sich jedoch die dritte Partie. Sie hatte einen constanten Siedepunkt von 175° C. (uncorr.) und bei der Analyse gab dieselbe 0·1538 Grm. Kohlensäure und 0·0628 Grm. Wasser. Die procentische Zusammensetzung führt hienach zu der Formel $C_{10}H_{20}O_2$.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	69·75	69·78
H_{20}	11·62	11·59
O_2	18·63	—

Das Öl gehört somit wahrscheinlich zur Classe der Terpene, hat jedoch eigenthümlicherweise die Formel des wasserfreien Terpins, trotzdem es flüssig ist.

Aus den bisher ausgeführten Untersuchungen über die Blätter von *Fraxinus excelsior* (vergl. Gintl l. c.) ergibt sich sonach, dass dieselben in grösster Menge äpfelsauren Kalk und die im obigen näher characterisirte Gerbsäure enthalten. In geringerer Menge finden sich Mannit und Inosit und in noch geringerer Menge Quercitrin, Traubenzucker, ein Gummi und etwas freie Apfelsäure.

Aus dem chem. analyt. Laboratorium der deutschen techn. Hochschule zu Prag. August 1882.

¹ Nr. 1 gab 0·1222 Grm. Kohlensäure und 0·0566 Grm. Wasser. Nr. 2 gab 0·0886 Grm. Kohlensäure und 0·0480 Grm. Wasser. Die procentische Zusammensetzung ist somit folgende:

	1.	2.
C	61·01	62·07
H	11·51	13·66

Der Grund dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich in einem geringen Alkoholgehalte dieser zwei Substanzen.