

## Zur Chemie der Gerbsäuren

(I. Abhandlung)

von

C. Etti.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1889.)

In den Jahrgängen I, p. 262 und IV, p. 512 dieser Zeitschrift veröffentlichte ich das Ergebniss meiner Untersuchungen über zwei Gerbsäuren, wovon die eine aus der Rinde von *Quercus Robur* L. mit der empirischen Formel  $C_{17}H_{16}O_9$  und die andere aus der Rinde der in Ungarn häufig vorkommenden *Quercus pubescens* W. mit der empirischen Formel  $C_{20}H_{20}O_9$  dargestellt wurde.

Die Thatsachen, welche diese Untersuchungen lieferten, führten mich zu folgenden Schlüssen:

1. Die Gerbsäuren kommen in der Rinde der genannten Eichen in zweierlei Formen vor als Gerbsäure und als deren Anhydrid.

2. Die in Wasser beinahe unlöslichen Gerbsäuren führen als Bestandtheil keine Zuckerart mit, sind daher nicht als Glycoside anzusehen, es ist in ihnen als Grundsubstanz nicht Tannin vorhanden, sondern eine mit diesem isomere Verbindung, eine aus zwei Molekülen Gallussäure unter Verlust von einem Molekül Wasser entstehende Ketonsäure von der Constitution  $C_6H_2(OH)_3CO-C_6H(OH)_3COOH$ , die ich Gallylgallussäure nannte. Die erwähnten Gerbsäuren unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung dadurch, dass in der Ketonsäure bei der

ersteren der Wasserstoff von drei Phenolhydroxylen durch Methyl, bei der anderen sowohl im Kern ein Wasserstoffatom, als auch drei Wasserstoffatome in den Phenolhydroxylen substituirt sind.

Dass diesen Gerbsäuren die erwähnte Ketonsäure zu Grunde liege, dafür war es damals für mich nur möglich, einen apagogischen Beweis zu liefern, zu dem folgende einfache Thatsachen als Stütze dienten. Kocht man die Gerbsäuren auf freiem Feuer mit verdünnter Schwefelsäure in einem offenen Kolben, so entsteht in kurzer Zeit ein rother Niederschlag, der bei der Analyse sich als ein Anhydrid von einheitlicher Zusammensetzung ausweist, das aus zwei Molekülen Gerbsäure unter Verlust von drei Molekülen Wasser entstanden sein muss. In dem Filtrate von diesem Niederschlage findet man jedoch keine Spur von Gallussäure. Die Gerbsäuren haben demnach bei diesem Verfahren nicht Wasser aufgenommen, sondern Wasser verloren.

Behandelte ich die Gerbsäure  $C_{17}H_{16}O_9$  sechs Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohre bei  $130-140^\circ$  und filtrirte nach Verdünnung mit Wasser von den in grösster Menge entstandenen ungelösten Anhydriden ab, so konnte ich aus dem Filtrate, nach Entfernung des gelösten rothen Farbstoffs, durch Ausschütteln mit Äther, eine kleine Menge ganz reine ungefärbte Gallussäure darstellen und ihre Identität durch die Analyse constatiren. Es muss also, da die Formeln der Gerbsäuren 9 Sauerstoff angeben, eine Anhydrid-Digallussäure  $C_{14}H_{10}O_9$  als vorhanden angenommen werden. Nun sind nach dem heutigen Standpunkte, wenn man nur auf die verschiedenartigen Bindungen der zwei Moleküle Gallussäure Rücksicht nimmt, ohne zu beachten, an welchen Stellen sie stattfinden, 4 isomere derartige Digallussäuren möglich, nämlich:

I		II		III		IV	
$C_6H_2$	$C_6H_2$	$C_6H_2$	$C_6H_2$	$C_6H_2$	$C_6H_2$	$C_6H_2$	$C_6H$
OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH
OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH
OH	O	OH	OH		O	OH	OH
CO	COOH	CO—O—CO	COOH	COOH	COOH	CO	COOH
Tannin		Saueräther		Pyrogallolanhydrid-		Ketonsäure	
				Dicarbonsäure			

Es ist unschwer einzusehen, dass, wenn Tannin oder Gallussäureäther in den Gerbsäuren vorhanden wäre, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlichem Drucke glatt Gallussäure unter Wasseraufnahme ohne jede Anhydridbildung entstanden sein müsste. Die Verbindung III, die Pyrogallolanhydrid-Dicarbonsäure, ist desswegen ausgeschlossen, weil sie beim Kochen mit verdünnten Säuren weder bei gewöhnlichem noch erhöhtem Druck eine Spur von Gallussäure liefern kann, da die Erfahrung lehrt, dass Phenolanhydride unter den genannten Verhältnissen nicht nur nicht Wasser aufnehmen, sondern Wasser abspalten, welches unter keinen Umständen mehr ersetzt werden kann. Es blieb damals, als die Untersuchungen vorgenommen wurden, keine andere Annahme übrig, als die, dass in den genannten Gerbsäuren eine Ketonsäure enthalten sei.

Inzwischen wurde die Methode von V. Meyer, mittelst Hydroxylamins, und die von E. Fischer, mittelst Phenylhydrazins auf Ketone zu reagiren, bekannt und so ausgebildet, dass unzweifelhaft die Carbonylgruppe in einer Ketonsäure erkannt werden kann. Es war mir nun möglich, nach diesen Verfahren aus einer Gerbsäure von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{14}O_9$ , welche die ganz gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigte, wie die früher untersuchten Gerbsäuren, und worüber in dem speciellen Theile ausführlich berichtet wird, die Oxim- und Phenylhydrazinverbindung darzustellen, womit die Annahme des Vorhandenseins einer Ketonsäure unzweideutig bestätigt wird. Dieses Resultat gibt Veranlassung, vorzuschlagen, die Gerbsäuren von gleicher Constitution, wie die vorliegende, Ketongerbsäuren zu benennen.

Ans dem Nachfolgenden wird sich ferner ergeben, dass zur Aufklärung der Structur der Ketongerbsäuren das Verfahren von Zeisel<sup>1</sup> zur Bestimmung von Methoxyl, sowie dasjenige von Fr. Fuchs<sup>2</sup> zur Erkennung der Carboxylgruppe in den aromatischen Substanzen von grossem Werthe sind.

---

<sup>1</sup> Diese Zeitschrift, VI, S. 989.

<sup>2</sup> Diese Zeitschrift, IX, S. 1143.

Vor allem jedoch war es nothwendig, ein bequemes, von jedermann leicht ausführbares Darstellungsverfahren der Gerbsäuren in reinem Zustande aufzufinden, welches auch in quantitativer Hinsicht entsprechen sollte. Die Lösung dieser Aufgabe wurde dadurch sehr erleichtert, als sich im Laufe der Untersuchung herausstellte, dass der weitaus grösste Theil der anhydridfreien, in reinem Zustande in Wasser beinahe unlöslichen Ketongerbsäuren in der Pflanze an eine Metallbase, wahrscheinlich an Magnesium gebunden vorhanden ist, welche Verbindung jedenfalls in Wasser sehr leicht löslich ist. Dadurch ist es möglich gemacht, aus den Pflanzen oder ihren Theilen mittelst Wassers die Gerbsäuren vollständig auszuziehen und letztere nach der Concentration des Auszuges durch Abdampfen auf dem Wasserbade, durch Zusatz von Salzsäure, als in Wasser unlöslichen Niederschlag zu gewinnen. Die niedergefallene, auf einem Filter gesammelte, von der Salzsäure durch Aussüssen mit Wasser vollständig befreite Rohgerbsäure, kann dann durch Auflösen in indifferenten Flüssigkeiten, wie Weingeist von verschiedener Stärke, ätherhaltigem Weingeist etc., von Unreinigkeiten gänzlich befreit werden. Vorzüglich eignen sich zur Darstellung von grösseren Quantitäten von Gerbsäure die jetzt im Handel vorkommenden gerbstoffreichen Extracte aus Rinde und Holz verschiedener Bäume, welche Extracte zur Zeit in der Gerberei vielfach verwendet werden.

Bevor ich über die Untersuchung der einzelnen Gerbsäuren berichte, will ich diejenigen Gerbsäuren, welche ich in letzter Zeit nach dem soeben angedeuteten Verfahren darstellte, mit den aus ihren Analysen berechneten Formeln aufzählen.

Aus einem Extracte, das im Grossen von der Oak-Extract-Company in Slavonien aus dem Holze der dort vorkommenden Stieleiche bereitet wird, wurde eine Gerbsäure dargestellt, der die Formel  $C_{16}H_{14}O_9$  zukommt.

Aus einer Eichenrinde, die mir von Pest von einer Lederfabrik zugesandt wurde, deren Abstammung mir unbekannt ist, wurde eine Gerbsäure mit der Formel  $C_{18}H_{18}O_9$  erhalten.

Die Rinde der Rothbuche, welche ich in der Nähe von Salzburg selbst sammelte, lieferte eine Gerbsäure mit der Formel  $C_{20}H_{22}O_9$ .

Aus Hopfenzapfen, die aus Saaz bezogen wurden, wurde eine Gerbsäure<sup>1</sup> mit der Formel  $C_{22}H_{26}O_9$  erhalten.

Wenn die früher von mir dargestellte Gerbsäure aus *Quercus Robur* L. mit der Formel  $C_{17}H_{16}O_9$  eingereicht wird, so fehlen in der Reihe nur die Gerbsäuren mit 19 und 21 Atomen Kohlenstoff. Jede dieser Gerbsäuren besitzt eine andere Farbe, von braunroth bis hellroth. Während die Gerbsäuren aus Stieleiche und aus der Steineiche, in sehr verdünntem Weingeist gelöst, mit Eisenchlorid, wie Gallussäure, sich dunkelblau färben, so werden durch Eisenchlorid die übrigen angeführten Gerbsäuren verschieden grün gefärbt. Es scheint, dass die verschiedenen Eichenarten je eine anders substituirte Ketongerbsäure enthalten.

---

Ich beginne mit dem Berichte über die nähere Untersuchung der die kleinste Zahl von Kohlenstoffatomen enthaltenden Gerbsäure  $C_{16}H_{14}O_9$ , welche aus einem Extracte dargestellt wurde, das, wie schon erwähnt, in Zupanin von der Oak-Extract-Company aus dem Holze der in der Ebene Slavoniens ungemein häufig vorkommenden Stieleiche fabricirt wird. Der Extract enthält neben anderen Substanzen hauptsächlich Ellagensäure und Ketongerbsäure. Er wurde zur Gewinnung der letzteren mit so viel Wasser verdünnt, dass die Lösung nach dem Absitzen des Unge lösten bequem filtrirt werden konnte. Das Filtrat wurde mit concentrirter Salzsäure allmählich so lange gemischt, als noch ein röthlicher Niederschlag entstand. Ein zu grosser Überschuss von Säure wurde vermieden, da hiedurch die Ausbeute an Gerbsäure verringert wird. Man liess zum vollständigen Absetzen des Niederschlages einige Tage stehen, heberte die über demselben stehende Flüssigkeit ab. Den Niederschlag sammelte man auf einem Filter, süsste ihn mit destillirtem Wasser zur Entfernung jeder Spur von Salzsäure aus und trocknete ihn entweder an der

---

<sup>1</sup> Ich habe im Jahre 1875 in den Annalen der Chemie, 180, S. 224 eine Untersuchung über die Gerbsäure aus den Hopfenzapfen veröffentlicht. Es waren meine ersten Versuche mit diesem Gegenstand und ich sah in der Folge bald ein, dass ich damals eine sehr unreine Gerbsäure in Händen hatte. Es sind daher die dort angegebenen Resultate als nicht existirend anzusehen.

Luft, indem man das Filter sammt Inhalt auf unterlegtem Fliesspapier ausbreitete und dieses öfters erneuerte oder man entfernte den Niederschlag vom Filter, trocknete ihn in einer Schale auf dem Wasserbade. Zur Reindarstellung der Gerbsäure wurde der trockene Rückstand in Weingeist von 95<sup>o</sup>/<sub>o</sub> (V.) gelöst, von der ungelösten Substanz abfiltrirt und das Filtrat mit 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> seines Volumens destillirtem Wasser gemischt, wodurch eine schwarz aussehende Substanz gefällt wird. Das Filtrat von dieser, rothbraun gefärbt, wurde, nach Wiedergewinnung des Weingeists durch Destillation, auf dem Wasserbade von aller Feuchtigkeit befreit. Löste sich die so gewonnene Gerbsäure in Weingeist von 40—45° (V.) vollständig auf, so wurde sie als vollkommen rein aufbewahrt, im anderen Falle löste man sie in Weingeist von letztgenannter Stärke und dampfte das Filtrat noch einmal zur Trockne ein. In der von der Rohgerbsäure abgeheberten Flüssigkeit ist neben anderen Substanzen noch alle Ellagensäure vorhanden und mehr oder weniger Gerbsäure. Erstere kann man als Ellagsäure neben letzterer folgender Weise gewinnen: Man dampft das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein, um einen grossen Theil der Salzsäure zu entfernen, wobei die Ellagensäure in die in Wasser und Weingeist unlösliche Ellagsäure übergeht. Man lässt nach Zusatz von Wasser erkalten, sammelt den schwarzen Niederschlag auf einem Filter, befreit ihn durch Aussüssen mit Wasser von Salzsäure und trocknet ihn. Den Rückstand nimmt man mit Weingeist von 45<sup>o</sup>/<sub>o</sub> (V.) auf und filtrirt abermals. Das Filtrat hinterlässt reine Gerbsäure, während die noch unreine Ellagsäure auf dem Filter zurückbleibt. In Beziehung dieser letzter Gerbsäure ist jedoch aufmerksam zu machen, dass sie, wie später näher erörtert wird, eine Gerbsäure in kleiner Menge enthalten kann, die ein Methoxyl weniger enthält, als die ursprüngliche. Erstere kann von der letzteren durch Auswaschen mit viel Wasser getrennt werden, in welchem erstere leichter löslich ist. In Folge der soeben besprochenen Darstellungsweise konnte ich über 500 g reiner Gerbsäure zur Untersuchung verfügen.

Die Gerbsäure besitzt eine braunrothe Farbe, ist amorph, zeigt unter dem Mikroskope ganz gleiche warzenförmige Kügelchen, so dass ein ihr beigemischter fremder Körper sogleich

erkannt wird. Sie ist in Wasser und weingeistfreiem Äther so gut wie unlöslich, in Weingeist sehr leicht löslich, auch in wasserhaltigem, ebenso in Aceton. Ihre Lösung in sehr verdünntem Weingeist röthet blaues Lakmuspapier, sie gibt mit Bleiacetat, wenn nur sehr wenig Gerbsäure gelöst ist, einen gelblich weissen Niederschlag, der nach seinem Absetzen bräunlichgelb erscheint, und verhält sich gegen Eisenchlorid, wie eine Gallussäurelösung. Der Analyse unterworfen, ergab die Gerbsäure folgende Resultate:

- I. 0·2431 *g* bei 110° C. getrockneter Substanz lieferten 0·487 *g* CO<sub>2</sub> und 0·089 *g* H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·3315 *g* bei 110° C. getrockneter Substanz lieferten 0·6647 *g* CO<sub>2</sub> und 0·118 *g* H<sub>2</sub>O.  
 III. 0·2007 *g* bei 110° C. getrockneter Substanz lieferten 0·4026 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0765 *g* H<sub>2</sub>O.

Dieses Ergebniss entspricht der Formel C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub> für die Gerbsäure.

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
C <sub>16</sub> . . . . .	198	54·85	54·63	54·68	54·70
H <sub>14</sub> . . . . .	14	4·00	4·06	3·94	4·23
O <sub>9</sub> . . . . .	144	41·15	—	—	—
	<u>350</u>	<u>100·00</u>			

Alle oben genannten Gerbsäuren bilden beim Verbrennen sehr viel äusserst schwer verbrennliche Kohle, die erst durch reichliches Zuführen von Sauerstoff verschwindet, wobei die Kohlensäureabsorption durch Natronkalk sehr vortheilhaft gefunden wurde.

Herrn Fr. Fuchs verdanke ich in Folge der Versuche, die er mit der Gerbsäure in dem von ihm construirten Apparate zur Bestimmung der Carboxylgruppen in aromatischen Substanzen ausführte, folgende Daten: 0·0956 *g* Gerbsäure wurden abgewogen und nachdem keine Gasentwicklung mehr bemerkt wurde, bei 746 *mm* B und 27° C 6·7 *cm*<sup>3</sup> abgelesen, die 0·27% H für die Carboxylgruppe entsprechen, während das oben aus den

Analysen sich ergebende Molekulargewicht 350 für ein Carboxyl  $0\cdot28\%$  H verlangt. Die vollständige Übereinstimmung dieses Ergebnisses mit dem der Analyse beweist, dass die vorliegende Gerbsäure eine einheitliche chemische Verbindung vorstellt und dass dieselbe eine Carboxylgruppe enthält.

Um die Phenylhydrazinverbindung der Gerbsäure darzustellen, wurde folgendermassen verfahren:  $7\cdot5\text{ g}$  fein gepulverte Gerbsäure wurden in einem geräumigen Kolben in  $200\text{ cm}^3$  kochend heissen Wassers vertheilt und  $1\text{ g}$  wasserfreies kohlen-saures Natron in  $50\text{ cm}^3$  Wasser gelöst, in kleinen Abtheilungen hinzugefügt und so lange im Wasserbade erhitzt, als noch Kohlensäureentwicklung bemerkbar war. Da ein Überschuss von Gerbsäure absichtlich berechnet und abgewogen wurde, so reagierte die Lösung sauer. Andererseits wurden  $6\text{ g}$  salzsaures Phenylhydrazin und  $4\text{ g}$  wasserfreies Natriumacetat in  $100\text{ cm}^3$  gelöst. Diese Lösung, welche ebenfalls durch Hinzufügen von ein paar Tropfen Salzsäure durch die hiedurch frei gemachte Essig-säure entschieden sauer reagierte, wurde mit ersterer, gerbsaures Natrium enthaltend, vermischt, wodurch ein bedeutender Niederschlag entstand. Man erhitzte den Kolben sammt Inhalt auf dem Wasserbade, wobei der Niederschlag gleich anfangs sich vollständig löste. Schliesslich wurde Salzsäure zur Freimachung der neugebildeten Verbindung in geringem Überschusse zugesetzt, der nach dem Erkalten entstandene amorphe Niederschlag auf einem Filter gesammelt, bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Den trockenen Rückstand löste man hierauf in Weingeist von  $45\%$  und dampfte die filtrirte Lösung wieder zur Trockene ein. Die nun intensiv gelb gefärbte Phenylhydrazinverbindung, der Analyse unterworfen, gab Zahlen, die der Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2\text{OHCN}_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}(\text{OH})_3\text{COOH}$  entsprechen.

I.  $0\cdot1678\text{ g}$  bei  $110^\circ$  getrockneter Substanz lieferten  $0\cdot3701\text{ g}$   $\text{CO}_2$  und  $0\cdot0681\text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

II.  $0\cdot1987\text{ g}$  ebenso getrockneter Substanz gaben  $0\cdot4375\text{ g}$   $\text{CO}_2$  und  $0\cdot0806\text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

$0\cdot1995\text{ g}$  ebenso getrockneter Substanz lieferten bei  $747\cdot1\text{ mm}$  B und  $25^\circ\text{ C}$   $11\text{ cm}^3$  Stickstoff.



	Berechnet		Gefunden	
			I	II
C <sub>22</sub> . . . .	264	60·00	60·15	60·04
H <sub>20</sub> . . . .	20	4·54	4·51	4·56
N <sub>2</sub> . . . .	28	6·37	—	6·01
O <sub>8</sub> . . . .	128	29·09	—	—
	<u>440</u>	<u>100·00</u>		

Die oben erwähnte schwere Verbrennlichkeit der Gerbsäure findet man ebenfalls bei der Phenylhydrazinverbindung und wird wohl als Ursache anzusehen sein, dass weniger Stickstoff gefunden wurde, als die Rechnung fordert.<sup>1</sup>

Die Bereitung der Oximverbindung der Gerbsäure ist etwas umständlicher, weil freies Hydroxylamin bei Zutritt von Sauerstoff ebenso zersetzend auf die Gerbsäure einwirkt, wie die Alkalien. Ich wendete desswegen eine gerbsaure Magnesiumverbindung an und liess auf sie in einer Wasserstoffatmosphäre das Hydroxylamin in der Wärme einwirken und zwar in einem Kolben, in dessen Öffnung ein zweimal durchbohrter Gummistöpsel passte. In die eine Öffnung war eine rechtwinklig gebogene Glasröhre eingefügt, die bis an den Boden des Kolbens reichte und zum Zuführen des Wasserstoffes diente, in die andere passte eine etwas weitere Glasröhre, die unterhalb des Stöpsels endete und zum Eingiessen von Flüssigkeiten benützt wurde. Es wurde nun zuerst im Kolben 3 g frisch gebrannter Magnesia in 200 cm<sup>3</sup> durch Aufkochen von Kohlensäure und Luft befreiten destillirten Wassers aufgeschlemmt und 7 g fein gepulverter Gerbsäure, in 50 cm<sup>3</sup> Weingeist von 45% unter Hilfe von Wasserbadwärme gelöst, hinzugefügt, worauf sogleich ein gelber Niederschlag von basischer Magnesiumverbindung mit der Gerbsäure entstand. Man leitete dann Wasserstoff durch den Kolben und seinen Inhalt, bis die Luft verdrängt war, goss eine Lösung von 4·5 g salzsauren Hydroxylamins in 50 cm<sup>3</sup> aufgekochten Wassers

<sup>1</sup> Für die zukünftigen Stickstoffbestimmungen bei diesen Verbindungen wird es angezeigt sein, der Substanz oder dem Kupferoxyd einen geeigneten Körper zur Beförderung der vollständigen Verbrennung beizumischen.

durch die Eingussröhre hinzu und erwärmte unter immerwährendem Durchleiten von Wasserstoff und unter häufigem Umschütteln bei 60—70° im Wasserbade vier Stunden lang. Noch warm wurde, um die Oximverbindung freizumachen, zur Bindung der Magnesia, verdünnte Salzsäure im Überschusse zugesetzt und noch eine halbe Stunde etwa im kochenden Wasserbade erwärmt. Der nach dem Erkalten entstandene Niederschlag wurde gesammelt, vollständig mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und in Weingeist von 45% gelöst. Die filtrirte Lösung hinterliess nach dem Abdampfen die braungefärbte amorphe Oximverbindung, deren Analyse Zahlen lieferte, die der Formel  $C_{16}H_{15}NO_9 = C_6H_2(OCH_3)_2 OH CNOHC_6H(OH)_3 COOH$  entsprachen.

0·2015 *g* bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·3886 *g*  $CO_2$  und 0·0814 *g*  $H_2O$ .

0·3156 *g* ebenso getrockneter Substanz lieferten bei 746·6 *mm* B und 25·5° C. 10·25 *cm*<sub>3</sub> Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
$C_{16}$ . . . . 192	52·60	52·58
$H_{15}$ . . . . 15	4·12	4·48
N . . . . . 14	3·84	3·53
$O_9$ . . . . . 144	39·44	—
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 365	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100·00

Die Oximverbindung hinterlässt ebenfalls bei der Verbrennung eine ausserordentlich schwer verbrennliche Kohle.<sup>1</sup>

Als 100 *g* Gerbsäure, je 10 *g* in geschlossenen Röhren, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) bei 120—130° C. sechs Stunden lang erhitzt wurden, bestand nach dem Erkalten der Inhalt der Röhren aus einer roth gefärbten Flüssigkeit und einer grossen Menge ungelöster Anhydridverbindungen, deren Besprechung

---

<sup>1</sup> Bei der Ausführung der Stickstoffbestimmung musste, wie bei der vorigen Verbindung, der Inhalt der Röhre sehr lang und heftig geglüht werden, um eine der Rechnung annähernde Quantität Stickstoff zu bekommen, wobei ich ausdrücklich bemerke, dass man gegen das Ende der Verbrennungsröhre hin auf das frisch reducirte Kupfer noch eine Schicht Kupferoxyd folgen liess.

weiter unten folgen wird. Jene von diesen abfiltrirt, wurde mit Äther ausgeschüttelt, welcher beim Abdampfen eine rothgefärbte Krystallmasse zurückliess. Diese wurde zwischen Filtrirpapier gepresst, das den rothen Farbstoff aufnahm und die ziemlich farblosen Krystalle krystallisirte man aus Wasser um. Das Gewicht der so gereinigten jetzt farblosen Krystalle betragen gegen 2 g, die qualitativen Reactionen, die Krystallwasserbestimmung, der Schmelzpunkt (238—240°), sowie die Analyse derselben stellen ihre Identität mit der krystallisirten Gallussäure unzweifelhaft fest.

Im Laufe dieser Untersuchungen, welche schon mehrere Jahre erforderten, wurde, wie schon erwähnt, gefunden, dass aus den wässerigen Pflanzenauszügen die Ketongerbsäuren durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure, als unlöslich in Wasser, ausgefällt werden, zugleich fiel es bei den vielfach ausgeführten Verbrennungen derselben auf, dass grössere oder geringere Mengen Magnesia im Platinschiffchen als Asche bemerkt wurden. Diese Thatsachen zusammengehalten, führten zur Frage, ob nicht die Gerbsäuren einer chemischen Verbindung mit Magnesium ihre Leichtlöslichkeit im Wasser, welche ihnen in den Pflanzenzellen und deren wässerigen Auszügen zukommt, verdanken. Zur Beantwortung dieser Frage lag es nahe, vorerst das Verhalten der vorliegenden Gerbsäure gegen Magnesiumoxyd näher zu beobachten.

Es stellte sich nun bald heraus, dass die Gerbsäure mit Magnesium ein neutrales und weil sie mehrere Phenolhydroxyle enthält, verschiedene basische Magnesiasalze zu bilden vermag, genau so, wie es Büchner in den Annalen der Chemie u. Ph. 53, S. 204, von den Verbindungen der Gallussäure mit Magnesium beschreibt.

Das neutrale Magnesiumsalz wurde erhalten, als man 7 g (2 Moleküle) der Gerbsäure in einem halben Liter ausgekochten Wassers vertheilte und 0.4 g (1 Molekül) frisch gebrannte Magnesia hinzufügte. Man liess einige Stunden auf dem kochenden Wasserbade unter häufigem Umschütteln stehen. Nach dem Erkalten fand sich eine klare, neutral reagirende, braune Lösung vor, von der ein Theil, im Wasserbade abgedampft, einen braungelben, amorphen Rückstand hinterliess. 0.5187 g

dieses bei 110° getrockneten Rückstandes hinterliessen nach dem Veraschen 0·0282 g MgO = 3·26% Mg. Die Formel  $C_{16}H_{13}O_9 - Mg - C_{16}H_{13}O_9$  enthält 3·32% Mg. Setzt man der Lösung des neutralen Salzes frisch gebrannte Magnesia hinzu, so entstehen hellgelb gefärbte Niederschläge basischer Verbindungen von verschiedenem Magnesiumgehalte, je nach der Menge der zugesetzten Magnesia. In der Wärme mit Salzsäure versetzt, fällt daraus die unveränderte Gerbsäure nieder. In Wasser sind sie sehr schwer löslich. Zur Analyse wurden immer die auf einem Filter gesammelten und ausgewaschenen basischen Verbindungen, um etwa vorhandene ungebundene Magnesia zu entfernen, in sehr viel, oft 3—4 Liter Wasser gelöst und aus dem Filtrate nach dem Abdampfen dann wenigstens so viel Rückstand erhalten, um eine Magnesiumbestimmung ausführen zu können. So hinterliessen 0·3035 g eines derartigen, bei 110° C. getrockneten Rückstandes nach dem Veraschen 0·0635 g MgO = 12·55% Mg während die Verbindung  $C_{16}H_{10}O_9 - 4 Mg - C_{16}H_{10}O_9$  12·18% Mg, verlangt. 0·165 g eines ein anderes Mal erhaltenen Rückstandes hinterliessen 0·0256 g MgO = 9·30% Mg, während die Verbindung  $C_{16}H_{11}O_9 - 3 Mg - C_{19}H_{11}O_9$  an Magnesium 9·40% berechnet.

Auch eine in Wasser noch leichter lösliche, übersaure Magnesiumverbindung lässt sich darstellen, wenn man der oben erwähnten Lösung von neutralem Magnesiumsalze, nachdem man sie auf dem Wasserbade erwärmt hat, so lange feingepulverte Gerbsäure zusetzt, als sich davon löst. Die nach dem Erkalten filtrirte Lösung eingedampft, hinterlässt einen intensiv braungelb gefärbten Rückstand, von dem 0·8477 g, bei 110° getrocknet, nach dem Veraschen 0·0247 g MgO = 1·74% Mg zurückliessen. Die Verbindung  $C_{16}H_{13}O_9 - Mg - C_{16}H_{13}O_9 + 2(C_{16}H_{14}O_9)$  verlangt 1·68% Mg.

Da die soeben besprochene, sowie die neutrale Magnesiumverbindung in Wasser leicht löslich, aber amorph sind, so war es mir bisher wenigstens nicht möglich, sie in dem gerbstoffreichen Extracte der Stieleiche von den zugleich vorhandenen Substanzen zu trennen und rein darzustellen. Es fehlt daher der directe Beweis dafür, dass in diesem Auszuge eine Magnesiumverbindung mit der Gerbsäure vorhanden ist, wenn auch die

oben angeführten Thatsachen und die soeben nachgewiesene Existenz von derartigen Verbindungen dafür sprechen. Die vorliegende Gerbsäure gibt beim Trocknen im Luftbade bei 130 bis 135° C., sowie, wenn sie im geschlossenen Rohre mit Wasser allein bei 100° erhitzt wird, Wasser ab, das unter keinen Umständen mehr ersetzt werden kann. Nach der Analyse von derartig veränderter Gerbsäure sieht man, dass von zwei Molekülen der ursprünglichen Säure sich ein oder mehrere Moleküle  $H_2O$ , je nach der angewendeten Darstellungsart, abspalteten, das heisst, es haben sich Anhydride gebildet. Derartigen Anhydriden kommt nun die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit<sup>1</sup> zu, dass aus ihnen, während die unveränderte Gerbsäure im Apparate von Zeisel mit Jodwasserstoff gekocht, Jodmethyl abspaltet und in Folge dessen zuletzt Jodsilber gebildet wird, auf solche Weise keine Spur von Jodmethyl entsteht und daher auch kein Jodsilber. Verdünnte Schwefel- und Salzsäure haben ebenfalls die Fähigkeit, beim Kochen aus den Ketongerbsäuren nicht mehr ersetzbares Wasser abzuspalten und Anhydride von einheitlicher Zusammensetzung zu erzeugen, welche durch Kochen mit  $HJ$  kein  $CH_3J$  zu erkennen geben. Diese Anhydridbildung ist ungemein charakteristisch für die Ketongerbsäuren und nur in Folge ihrer Constitution möglich. Ich habe schon bei den früher untersuchten Gerbsäuren ausführlich darauf aufmerksam gemacht und jedermann, der eine anhydridfreie Ketongerbsäure in die Hände bekommt, wird finden, dass diese Anhydridbildung ein greifbares Unterscheidungsmerkmal derselben gegenüber dem Tannin ist.

Wird die Gerbsäure  $C_{16}H_{14}O_9$  mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) auf freiem Feuer in einem offenen Kolben so lange gekocht, als ein rother Niederschlag entsteht, dieser dann vollständig mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und analysirt, so findet man Zahlen, die der Zusammensetzung  $C_{32}H_{24}O_{16}$  entsprechen.

I. Es lieferten nämlich 0·2248 g bei 120° getrockneter Substanz 0·4738 g  $CO_2$  und 0·0785 g  $H_2O$ .

<sup>1</sup> Diese Eigenthümlichkeit kann bloss auf einem Bindungswechsel, worauf die Herren Herzig und Zeisel bei Phenoläther in letzter Zeit in ihren schönen Untersuchungen aufmerksam machen, beruhen. Diese Berichte, IX. 217 u. 882, X. 144.

II. 0·239 g ebenso getrockneter Substanz gaben 0·5075 g CO<sub>2</sub> und 0·0801 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
C <sub>32</sub> . . . .	384	37·83	57·55	57·90
H <sub>24</sub> . . . .	24	3·62	3·87	3·72
O <sub>16</sub> . . . .	256	38·55	—	—
	<u>664</u>			

Es ergibt sich hieraus, dass zwei Moleküle Gerbsäure zwei Moleküle Wasser abgegeben haben.  $2(C_{16}H_{14}O_9) - 2H_2O = C_{32}H_{24}O_{16}$ . Diese Verbindung ist in Weingeist und Kaliumhydrat leicht löslich und entwickelt im Fr. Fuchs'schen Apparate Schwefelwasserstoff, enthält daher noch die Carboxylgruppen.

Wird dagegen die Gerbsäure in einer geschlossenen Röhre, wie oben bei der Darstellung der Gallussäure aus jener auseinander gesetzt ist, erhitzt, so erhält man zwei Anhydride, beide von ganz einheitlicher Zusammensetzung; das eine ist in Weingeist von 96% löslich und es kann das andere unlösliche durch Auskochen mit diesem Lösungsmittel von dem löslichen getrennt werden.

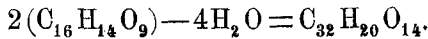
Die Lösung hinterliess nach dem Verjagen des Weingeists einen dunkelrothen Rückstand, der mit Kaliumsulfhydrat nach Fuchs noch SH<sub>2</sub> entwickelte, daher das Carboxyl noch enthielt.

Der Analyse unterworfen, wurden folgende Resultate erhalten, die dem Anhydrid die Zusammensetzung C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>O<sub>14</sub> zuschreiben.

0·1884 g bei 120° getrockneter Substanz lieferten 0·4224 g CO<sub>2</sub> und 0·0562 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>32</sub> . . . .	61·14	61·14
H <sub>20</sub> . . . .	3·19	3·32
O <sub>14</sub> . . . .	35·67	—
	<u>100·00</u>	

Zwei Moleküle Gerbsäure haben demnach vier Moleküle verloren.

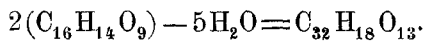


Das in kochendem Weingeist unlösliche Anhydrid hatte eine schwarze Farbe, löste sich nicht in Kaliumhydrat und entwickelte mit Kaliumsulfhydrat nicht die geringste Spur von  $\text{SH}_2$  mehr. Nach dem Resultate der Analyse kommt dem Anhydrid die Zusammensetzung  $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{O}_{13}$  zu.

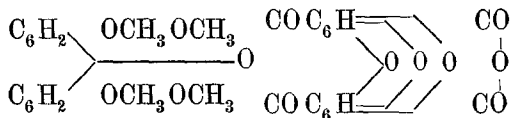
0·1695 g bei  $120^\circ$  getrockneter Substanz gaben 0·3904 g  $\text{CO}_2$  und 0·0455 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_{32}$ . . . . 384	62·95	62·81
$\text{H}_{18}$ . . . . 18	2·95	2·98
$\text{O}_{13}$ . . . . 208	34·10	—
610	100·00	

Es haben demnach zwei Moleküle Gerbsäure fünf Moleküle Wasser nach folgender Gleichung verloren:



Die aufgelöste Formel hätte demnach, wenn man den stattfindenden Bindungswechsel der Methylene nicht berücksichtigt, folgende Gestaltung:



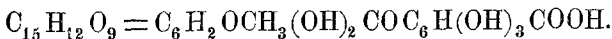
und lässt den Schluss zu, dass in der unveränderten Gerbsäure von der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_9$  vier Phenolhydroxyle vorhanden sind.

Schliesslich bleibt übrig, den Beweis zu liefern, dass zwei Methoxyle in der Gerbsäure vorhanden sind und welche Stellung ihnen zufällt.

Nach dem von Zeisel angegebenen Verfahren kann die Anwesenheit von Methoxyl in der vorliegenden Gerbsäure auf die anschaulichste Weise nachgewiesen werden. Man sieht sehr bald, nachdem die kochende Jodwasserstoffsäure auf die Gerb-

säure eingewirkt hat, die gewünschte krystallinische Silberverbindung aus der weingeistigen Silbernitratlösung sich ausscheiden. Jedoch bleibt das Gewicht des aus dieser dargestellten Jodsilbers um die Hälfte etwa zurück gegen dem, welches die Rechnung verlangt, wenn man in einem Molekül Gerbsäure zwei Methoxyle annimmt. Bei mehreren angestellten Versuchen wurde immer dasselbe Resultat wahrgenommen, welches durch nichts anderes als durch einen Bindungswechsel verursacht werden kann. Dass jedoch in der angewendeten Gerbsäure zwei Methoxyle vorhanden sind, lässt sich auf eine andere Weise verificiren. Man behandelt zu diesem Zwecke etwa 30 g der Gerbsäure mit 300 g einer Salzsäure, die durch Mischen von 100 g concentrirter Salzsäure mit 200 g Wasser bereitet ist, in einem Kolben auf dem kochenden Wasserbade, häufig umschüttelnd, 3—4 Tage lang und dampft in einer Schale, ebenfalls auf dem Wasserbade, zur Trockene ein, bis alle Salzsäure entfernt ist. Den Rückstand nimmt man mit vielem Wasser auf, dem 5% Weingeist beigelegt sind. Die unveränderte, braunrothe Gerbsäure bleibt beim Filtriren zurück und das Filtrat ist durch eine gelöste Gerbsäure rein gelb gefärbt, die, wie unten aus den Zahlen ihrer Analysen zu ersehen ist, ein Methoxyl weniger enthält, als die ursprüngliche. Man dampft das Filtrat zur Trockene ein. Ist der Rückstand rein intensiv gelb, so ist die neue Gerbsäure einheitlich, hat jener dagegen eine graugelbe Farbe, so ist ihr noch von der ursprünglichen Gerbsäure beigelegt. In diesem Falle wiederholt man das Lösen in immer weniger 5% Alkohol enthaltendem Wasser, das Filtriren und Abdampfen, bis der Rückstand die intensiv rein gelbe Farbe besitzt.

Wird die so bereitete Gerbsäure der Analyse unterworfen, so zeigt sie folgende Zusammensetzung:



I. 0·2104 g bei 110° getrockneter Substanz lieferten 0·4104 g CO<sub>2</sub> und 0·0666 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·2068 g ebenso getrockneter Substanz lieferten 0·4055 g CO<sub>2</sub> und 0·0715 g H<sub>2</sub>O.



	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C <sub>15</sub> . . . . 180	53·57	53·35	53·48
H <sub>12</sub> . . . . 12	3·57	3·51	3·83
O <sub>9</sub> . . . . 144	42·86	—	—
	<u>336</u>		
	100·00		

Auch bei dieser Gerbsäure sieht man in dem Apparate von Zeisel beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure aus der weingeistigen Silbernitratlösung den erwarteten Silberniederschlag sich absetzen, aber das daraus dargestellte Jodsilber erreicht an Gewicht nicht die Quantität, wie es die Theorie verlangt.

Auffallend ist der Farbenwechsel an der Gerbsäure durch den Verlust eines Methoxyls, von braunroth bis gelb.

Was die Stellung der beiden in der Gerbsäure existirenden Methoxyle betrifft, sind verschiedene Fälle möglich. Einmal kann in jedem Gallussäurereste ein Methoxyl oder beide in einem Gallussäurereste, entweder benachbart oder in der Metastellung vorhanden sein und drittens kommt im letzteren Falle die Frage hinzu: in welchem der beiden Reste?

Zur wenigstens theilweisen Aufklärung in dieser Sache wurden vorläufig Versuche mit der Absicht unternommen, um einen Phenoläther aus der Gerbsäure gewinnen zu können. Zu diesem Zwecke wurde eine basische, gerbsaure Magnesiumverbindung, einmal mit und dann auch ohne Zinkpulver, der trockenen Destillation unterworfen. In beiden Fällen resultirte als Destillationsproduct neben Wasser eine phenolartig, nicht unangenehm riechende, ölige Flüssigkeit, die sich in wässriger Kaliumhydratlösung nicht löste, aber in so kleiner Menge, dass eine ernstliche analytische Untersuchung unterbleiben musste. Es ist nothwendig, mit einer weit grösseren Menge von der Magnesiumverbindung die trockene Destillation zu wiederholen.

Stellt man die Resultate der angeführten Versuche zusammen, so findet man hinlänglich Belege dafür, dass der Gerbsäure aus dem Holze der slovenischen Stieleiche die empirische Formel C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub> zukommt und dass sie eine Ketonensäure ist mit der Constitutionsformel C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OHCO C<sub>6</sub>H(OH)<sub>3</sub>COOH,

jedoch mit dem Vorbehalte, dass die Orte der Methoxyde, wie sie in der Formel aufgeführt sind, noch nicht begründet sind.

Der Vollständigkeit halber ist es nothwendig, an das Bindungsortsverhältniss der beiden Gallussäurereste als Ketonsäure zu erinnern, zu dessen Feststellung jedoch in der vorstehenden Untersuchung durchaus kein Anhaltspunkt zu finden ist. Aufschluss darüber geben vielleicht die Oxydationsproducte, welche bei der Behandlung der Gerbsäure mit den bekannten Oxydationsmitteln entstehen, und die kennen zu lernen, ich mir schon deshalb vorgenommen habe, weil zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäuren in den Pflanzenauszügen bei den Pflanzenphysiologen und technischen Gerbstoffchemikern die Oxydation mit Chamäleonlösung sehr beliebt ist. Jedenfalls ist nach der Theorie die Bindung in der besprochenen Ketonsäure nur in der Ortho- und Metastellung möglich.

---