



VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNG

DER

# G E R B S T O F F E

DER

Nymphaea alba und odorata,  
Nuphar luteum und advena,  
Caesalpinia coriaria,  
Terminalia Chebula,  
UND  
Punica Granatum.

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

**MAGISTERS DER PHARMACIE**

verfasst und mit Genehmigung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserl.  
Universität zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

Von

**Alexander Fridolin.**



**ORDENTLICHE OPPONENTEN:**

Doc. Mag. E. Masing. — Prof. Dr. E. Russow. — Prof. Dr. G. Dragendorff.



St. PETERSBURG.

Druck von E. Wienecke's Buch- und Steindruckerei.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.  
Dorpat, den 21. August 1884.

№ 401.

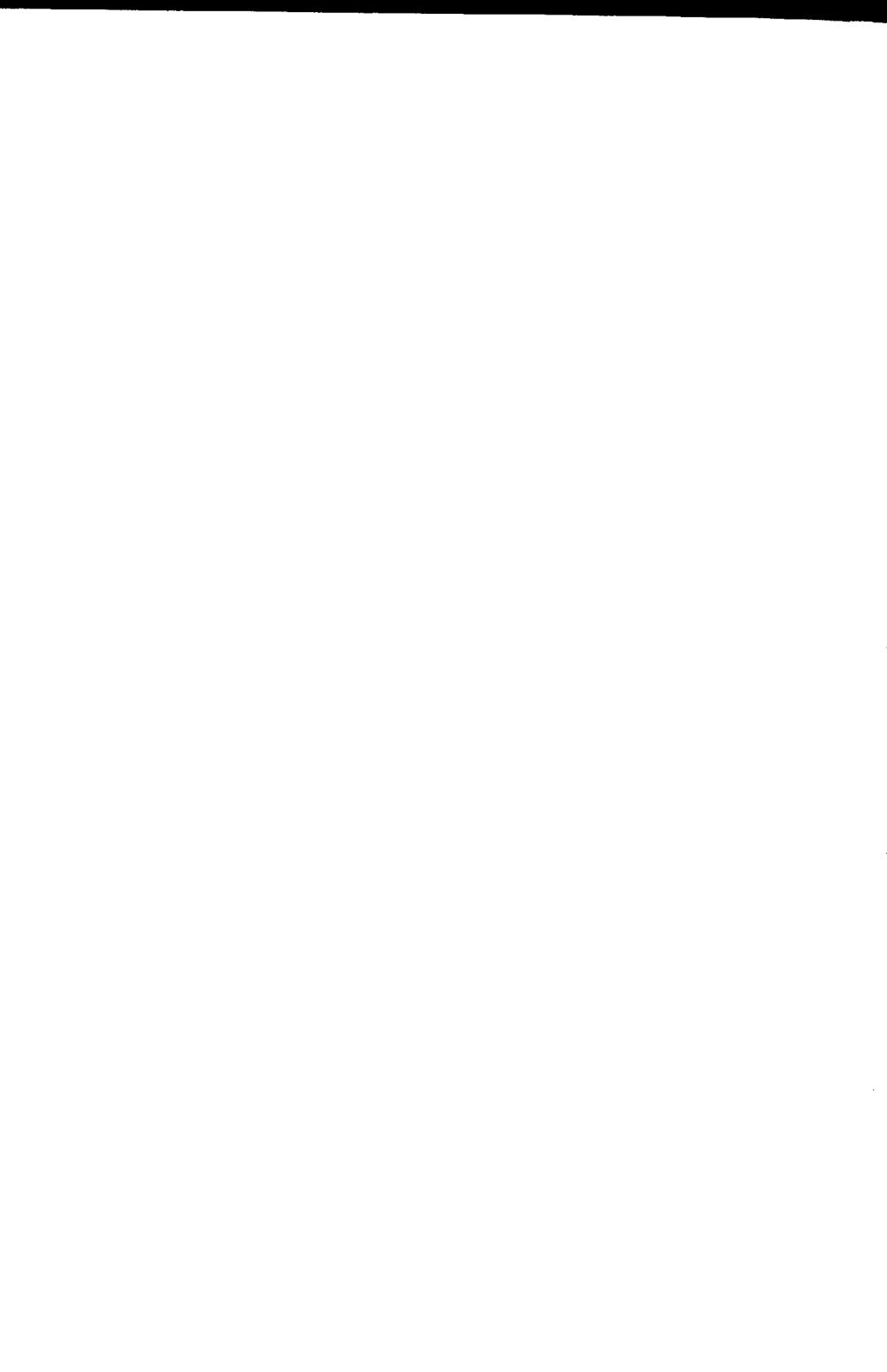
Decan: Stieda.

HERRN PROF. DR. G. DRAGENDORFF.

IN

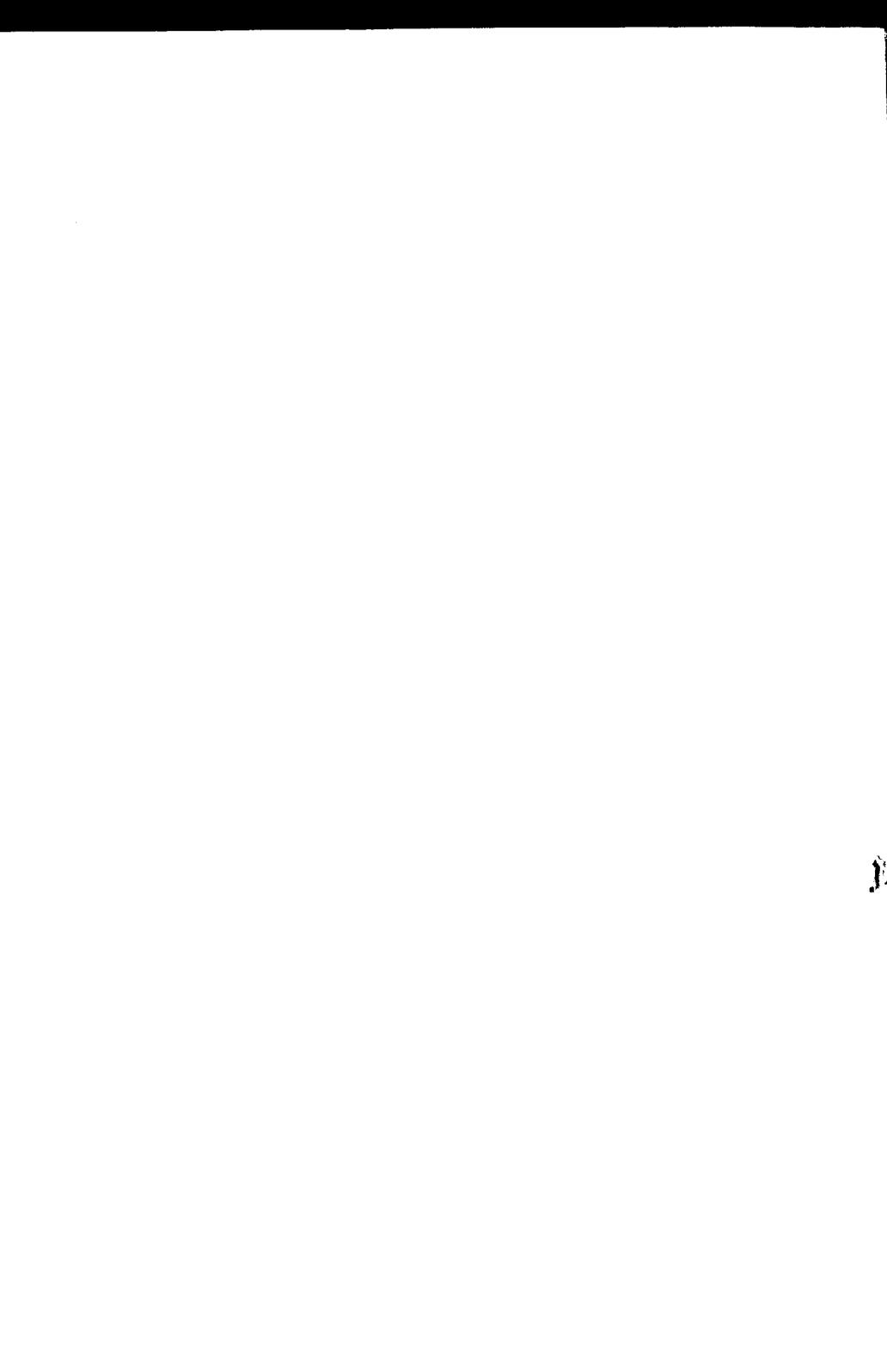
DANKBARKEIT UND HOCHACHTUNG

GEWIDMET.



Indem ich mit Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit meine Studien an hiesiger Universität abschliesse, ist es mir ein Bedürfniss allen meinen hochverehrten Lehrern, deren Unterricht ich genossen, öffentlich meinen Dank auszusprechen.

Insbesondere aber bitte ich Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff meinen wärmsten Dank für die lebenswürdige Unterstützung mit Rath und That, die er mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, entgegenzunehmen.



## Kinleitung.

§ 1. Eines der interessantesten Capitel in dem grossen Gebiete der Pflanzenchemie bilden unzweifelhaft die sogenannten Gerbsäuren. Trotzdem denselben eine wichtige Rolle, sowohl im Organismus der Pflanzen, als auch in der Technik und Medicin zufällt, so sehen wir doch, dass sie bis jetzt chemisch noch sehr ungenügend und verhältnissmässig wenig erforscht worden sind.

Wir haben es hier nämlich mit mehreren sehr wesentlichen Factoren, welche den Forscher abschrecken können, zu thun.

Dazu gehört die überaus schwierige Reindarstellung der Gerbstoffe, welche wieder bedingt ist durch ihre grosse Neigung sich zu zersetzen und ihre Amorphie. Können wir deshalb überhaupt von einer bisher direkt aus einem Pflanzentheile dargestellten Gerbsäure mit Sicherheit behaupten, dass sie zur Untersuchung rein vorgelegen hatte? Ich glaube dieses entschieden mit «nein» beantworten zu müssen; denn welche Garantie haben wir für die Reinheit und Einheitlichkeit der bis jetzt untersuchten Gerbsäuren?

Wenn die Ansichten der Forscher über die Zusammensetzung der am meisten untersuchten und dabei auch am leichtesten zu beschaffenden Gerbsäure — der Gallusgerbsäure — so wesentlich differiren, so muss man erwarten, dass bei den meisten übrigen Gliedern dieser Familie, wo keine so günstigen Momente bei der Darstellung, wie bei der Gallusgerbsäure aus Galläpfeln, obwalten, die Differenzen noch grösser sein werden. Dem ist auch in der That

so. — In den Galläpfeln haben wir ein Material, welches von allen bisher bekannten Drogen die grösste Menge Gerbsäure und verhältnissmässig wenig der phlobaphenartigen <sup>1)</sup> Körper enthält. Wir können uns deshalb hier von vornherein eine concentrirtere Auflösung der Gerbsäure, sei es nun durch Digestion mit Wasser, Alkohol oder Aether verschaffen. Dieser Umstand erleichtert die weitere Darstellung der Gerbsäure sehr wesentlich; eine Zersetzung derselben ist viel weniger in einer concentrirteren, als in einer verdünnteren Lösung zu befürchten. Bei den meisten anderen gerbsäurehaltigen Drogen gestalten sich die Umstände dadurch schon viel ungünstiger, weil durch den viel geringeren Gehalt an Gerbsäure eine weit grössere Menge des Extractionsmittels nöthig wird, um dieselbe Menge der Gerbsäure, wie unter gleichen Bedingungen aus den Galläpfeln, zu extrahiren. Durch die grössere Quantität der Extractionsflüssigkeiten werden auch grössere Mengen fremder Substanzen mit in Lösung gebracht, die bei der Isolirung der Gerbsäuren sehr störend mitwirken. Abgesehen von den verschiedenen Methoden, welcher sich die Forscher bei der Isolirung ein und derselben Gerbsäure bedient haben und welche die zu Tage tretenden Differenzen in den Analysen bedingen, muss ich noch konstatiren, dass wo auch nach ein und derselben Methode gearbeitet wurde, die Resultate der Analysen doch verschiedene waren. Es liegt das nicht immer etwa an den Fehlern der Analyse oder der Beobachtung, ich glaube sie eher auf folgende Ursachen zurückführen zu dürfen: Die Beschaffenheit einer Pflanze und ihre Bestandtheile sind ja bekanntlich nicht unter allen Umständen dieselben; es giebt eine Reihe von Momenten, die die chemische Constitution der Pflanze zu modificiren vermögen. So kommt es z. B. darauf an, in welcher Jahreszeit die Pflanzen gesammelt, wie weit die Entwicklung des betreffenden Pflanzentheiles, aus welchem wir die Gerbsäure darstellen wollen, gediehen ist, wie dieselben conservirt und getrocknet werden; dann muss auch noch namentlich die Beschaffenheit des Bodens, dem die Pflanze ent-

1) Darunter meine ich nicht die von Stäbelin und Hoffstetter zuerst aus der Fichte, Chinarinde, Platane und der Birke dargestellten und als Phlobaphen benannten Stoffe, sondern, was man jetzt unter dem Allgemeinbegriff Phlobaphen versteht.

nommen und das Klima ins Auge gefasst werden, da auch sie von grossem Einfluss auf die chemischen Bestandtheile der Pflanze sein können. Weiter muss auch die Zeit, welche seit der Isolirung der Gerbsäure aus dem betreffenden Pflanzentheile vergangen war, berücksichtigt werden, denn, wie mich die Erfahrung bei dieser Arbeit gelehrt hat, zersetzen sich einige Gerbsäuren nach kürzerer oder längerer Zeit auch im lufttrocknen Zustande, selbst bei Abschluss des Lichts.

Dass die Resultate der Analysen der verschiedenen Forscher bei ein und derselben Gerbsäure nicht immer gleiche sein können, ist nach dem Gesagten einleuchtend.

Wenden wir uns zu der eigentlichen Aufgabe, der vergleichenden Untersuchung der im Titel angegebenen Gerbsäuren. Der Grund, warum gerade diese, zumeist aus ganz verschiedenen Pflanzenfamilien stammenden Gerbsäuren zu einer vergleichenden Untersuchung aufgefordert haben, dürfte in erster Linie wohl in dem Umstande zu suchen sein, dass besagte Gerbsäuren bei der Spaltung fast gleiche Producte liefern sollen: so soll sich aus allen Ellagsäure abspalten lassen, ferner auch Gallussäure und wenigstens aus einigen auch Zucker.

Die Gleichartigkeit der Spaltungsproducte dieser Gerbsäuren könnte zu der Frage führen, ob nicht die Gerbsäuren identisch seien.

In der Reindarstellung und der Erforschung der Beziehungen dieser Gerbsäuren zu einander sah ich zunächst meine Hauptaufgabe.

Im Laufe der Untersuchung bin ich jedoch zu der interessanten Thatsache geführt worden, dass man in den von mir analysirten Drogen nicht auf eine Gerbsäure zu reflektiren hat, sondern auf eine ganze Gruppe theils C-reicherer und theils C-ärmerer Gerbsäuren. Weiter beobachtete ich, dass in den Reactionen sich die aus einer Pflanze dargestellten Gerbsäuren sehr ähnlich verhalten können, dass sie sich aber von einander durch die Löslichkeitsverhältnisse und durch die Mengen der aus ihnen abspaltbaren Produkte unterscheiden. Diese Thatsache wird nicht befremden, denn erstens findet sich in der lebenden Pflanze ein Theil der Gerbsäure in gelöstem Zustande im Zellsafte, ein anderer dagegen in der Zelle abgelagert, ein Umstand, der schon auf

die ungleiche Löslichkeit und deshalb vielleicht auch schon auf die chemische Verschiedenheit beider Theile schliessen lässt. Zweitens zeigen uns die meisten Analysen einer Gerbsäure (namentlich bei sog. eisenbläuenden) und eines Phlobaphens aus ein und derselben Pflanze eine auffallend grosse Differenz im C-Gehalt dieser beiden Substanzen, obgleich dieselben sonst in mancherlei Beziehung einander sehr nahe stehen. Da nun die Phlobaphene durch Zersetzung der Gerbsäuren entstanden sind, so dürfen wir in manchen Fällen gewiss eine Reihe intermediärer Produkte zwischen der im Zellsaft gelösten Gerbsäure und den Phlobaphenen annehmen.

§ 2. Die verschiedenen Pflanzentheile, die mir bei der Darstellung der Gerbsäuren zur Disposition standen und deren Aufzählung in Nachstehendem folgt, habe ich nummerirt, um nicht immer im Laufe der Arbeit die näheren Angaben über Standort oder Bezugsquelle wiederholen zu müssen. Es waren:

1. Die Rhizome der *Nymphaea alba*; Standort: Zintenhoff'scher Fluss, bei seiner Mündung in die Pernau; Einsammelungszeit: Ende Juli 1882. Die Rhizome wurden in Scheiben geschnitten und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, ohne dass eine Schimmelbildung eintrat, welche man, des grossen Wassergehalts der frischen Rhizome wegen, hätte fürchten können.

2. Die Wurzeln der *Nymphaea alba*; das von den Rhizomen Gesagte gilt auch hier.

3. Die Rhizome der *Nymphaea alba*; von Herrn Apotheker E. v. Blossfeldt <sup>1)</sup> bei der Dwinainsel Kegg', in der Nähe von Archangel Ende August 1882 gesammelt; getrocknet wurden sie bei einer Temperatur von etwa 35° C.

4. Die Wurzeln der *Nymphaea alba*; wie bei № 3.

5. Die Rhizome der *Nymphaea odora* aus Nordamerika; Bezugsquelle: Parke, Davis & Co. <sup>2)</sup>, Detroit, Michigan.

6. Die Rhizome von *Nuphar advena*; wie bei № 5.

7. Die Rhizome von *Nuphar luteum*; Einsammelungszeit:

1) Dem genannten Herrn sage ich besten Dank für das mir mit grösster Liberalität zur Verfügung gestellte Material.

2) Auch diesen Herren sage ich besten Dank für das mir bereitwilligst zur Verfügung gestellte Material.

Ende Mai 1882. Standort: Embach, bei Dorpat; getrocknet wurden sie bei 35—40° C.

8. Die Rhizome von *Nuphar luteum*; Standort: Embach, bei Quistenthal. Einsammlungszeit: Mitte Juli 1882. Getrocknet wurden die Rhizome bei etwa 40° C.

9. Die Rhizome von *Nuphar luteum*; Standort: wie bei № 1. Einsammlungszeit: Anfang Juni 1882. Getrocknet bei gewöhnlicher Temperatur.

10. Die Rhizome von *Nuphar luteum*; Standort und Einsammlungszeit wie bei № 1.

11. Divi-divi; (Curaçao) Bezugsquelle: Hamburg.

12. Divi-divi; Bezugsquelle: Pharm. Handelsgesellschaft in St. Petersburg.

13. Divi-divi; Bezugsquelle: Gehe & Co., Dresden.

14. Myrobalanen (*Terminalia Chebula*) Bezugsquelle: wie bei № 13.

15. Granatzweigrinden; Standort: in der Nähe von Neapel; Einsammlungszeit: März 1882; Getrocknet wurden die Rinden bei gewöhnlicher Temperatur.

16. Granatwurzelnrinden; wie № 15.

17. Granatäpfelrinde; Bezugsquelle: Gebrüder Herrmann, Neapel.

18. Die Samen von *Nuphar luteum*; Einsammlungszeit: Ende August und Anfang September; Standort: wie bei № 1.

### Ueber die Gerbsäuren der *Nymphaea alba*.

§ 3. Unter den Bestandtheilen der *Nymphaeaceen*, welche W. Grüning <sup>1)</sup> einer eingehenden Untersuchung unterworfen hatte, waren in erster Linie die Gerbsäuren berücksichtigt worden. Er hatte aus den bei uns vorkommenden Hauptrepräsentanten dieser Familie, der *Nymphaea alba* und *Nuphar luteum*, Körper isolirt, von denen er annahm, dass sie einheitliche und den genannten Pflanzen eigenthümliche Gerbsäuren wären. Er hatte im Wesentlichen eine Methode benutzt, der sich schon J. Löwe <sup>2)</sup> bei der Darstellung einiger Gerbsäuren bedient hatte.

1) Beiträge zur Chemie der *Nymphaeaceen*. Dissert. Dorpat. 1881; diese Arbeit befindet sich auch in der Pharm. Zeitschrift f. Russland 1883 und im Archiv der Pharmacie 220 Band. 10 Helt. pag. 736.

2) Zeitschrift f. analytische Chem. 1872, pag. 378.

Das Princip dieser Methode beruht darauf, die Gerbsäure aus einer wässrigen Lösung mittelst Kochsalz zu fällen, dann wieder aufzulösen und mit Essigäther auszuschütteln. Dieses Princip habe auch ich angewandt.

6 Kilo der gepulverten Rhizome von *Nymphaea alba* (№ 1) wurden von mir durch mehrmalige Behandlung mit 95° Tr. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur erschöpft. Von den vereinigten Auszügen wurde sodann der grösste Theil des Alkohols im Wasserbade unter Anwendung der Bunsen'schen Wasserluftpumpe abgezogen. Der syrupdicke Rückstand liess unter dem Mikroskop eine Menge gelblicher prismatischer Krystalle erkennen, die mittelst eines Saugfilters von der Flüssigkeit getrennt werden konnten. Sie wurden zuerst mit kochendem Weingeist, darauf mit Aether gewaschen. Nach dem Trocknen dieses gewaschenen Krystallpulvers über  $H^2SO^4$  und Kalk hinterblieb eine leichte strohgelbe Masse, an Gewicht etwas über 30 Grm. betragend. Diese Substanz löste sich wenig in kochendem Wasser, etwas mehr in kochendem Alkohol, in Aether war sie fast unlöslich; in Kalilauge löste sie sich mit tiefgelber Farbe; diese Lösung wird an der Luft tief rothgelb und scheidet schwarze mikroskopische Krystalle aus. Mit einer verdünnten Eisenchloridlösung übergossen, färbt sich die Substanz zunächst grün, beim Stehen geht die grüne Farbe in eine blauschwarze über.  $H^2SO^4$  löste die Substanz, Zusatz von  $H^2O$  fällte sie wieder krystallinisch. Mit salpetriger Säure haltiger  $HNO^3$  übergossen entsteht eine blutrothe Lösung. In ihren Reactionen stimmte die Substanz somit durchaus mit der Ellagsäure überein. Das Resultat der Analyse spricht jedoch mehr für eine Hydro-Ellagsäure.

Die bei 125° C. getrocknete Substanz verlor im Mittel aus 2 Versuchen 11,60% Wasser. Bei der Elementaranalyse, welche im Sauerstoffströmung neben Kupferoxyd ausgeführt wurde, gaben

0,2100 Grm. der bei 125° C. getrockneten Substanz:

0,4252 Grm.  $CO^2 = 0,1159 C = 55,22\%$

0,0520 »  $H^2O = 0,0058 H = 2,76\%$

0,3013 Grm. Substanz:

0,6151 Grm.  $CO^2 = 0,1677 C = 55,67\%$

0,0745 »  $H^2O = 0,0829 H = 2,75\%$

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel  $C^{14}H^8O^8$  die somit 2H mehr als die wasserfreie Ellagsäure =  $C^{14}H^6O^8$  enthält. Letztere besteht aus C = 55,63%, H = 1,99%, O = 42,38%.

Die Formel  $C^{14}H^8O^8$

	gefunden im Mittel:
verlangt: C = 55,263 %	55,44 %
H =  2,631 %	2,75 %
O = 42,106 %	41,81 %

§ 4. Die von der (Hydro-?) Ellagsäure abfiltrirte syrupöse Flüssigkeit wurde hierauf mit dem 8-fachen Volum destillirten Wassers versetzt; der dadurch entstandene braunschwarze Niederschlag über Eis abstehen gelassen und die Flüssigkeit nach der Klärung abgossen; die so erhaltene dunkelbraune Flüssigkeit wurde mit der zur Sättigung nöthigen Menge von NaCl versetzt.

Es schied sich hierbei ein Theil der Gerbsäure in Form einer dunkelbraunen Masse (A) aus, während der grössere Theil in Lösung (B) blieb. Letzterer Umstand ist bedingt durch die Anwesenheit von Alkohol und durch die grosse Menge der Flüssigkeit, in welcher die Gerbsäure gelöst war.

Die Masse (A) wurde mit kaltem, zuvor ausgekochtem destillirtem Wasser behandelt, welches nur einen Theil löste, die Lösung wurde mit NaCl bis zur Sättigung versetzt, wobei sich ein schmutzig gelber Niederschlag ausschied, welcher von der Flüssigkeit getrennt, mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen wurde. Der Niederschlag wurde weiter mit 13%-tiger NaCl-Lösung behandelt, welche nur zum Theil zu lösen vermochte. Dieser Lösung wurde die Gerbsäure mittelst Ausschüttelns mit Essigäther entzogen. Nach Abheben und Abziehen der ätherischen Ausschüttelungsflüssigkeit im Wasserbade bei mässiger Wärme, hinterblieb die Gerbsäure als eine hellgelbe amorphe Masse, die, verrieben und dann noch ein paar Wochen im Vacuum neben  $H^2SO^4$  getrocknet, ein schwach gelb gefärbtes Pulver darstellte.

§ 5. Ich habe diese Substanz in Folge anderer Arbeiten erst etwa 6 Monate nach ihrer Darstellung analysiren können, unterdessen war die Gerbsäure in einem Glase mit eingeschliflenem Glasstöpsel unter Abschluss des Lichts aufbewahrt worden. Ich erwähne diese Nebenumstände deshalb

so ausführlich, weil, wie ich es schon betont hatte, auch unter diesen Verhältnissen die Gerbsäuren eine Veränderung erleiden können. Zur Elementaranalyse benutzte ich eine Substanz, die über 2 Monate im Vacuum neben  $\text{H}^2\text{SO}^4$  getrocknet worden war; sie hatte während dieser Zeit 7,36% an Gewicht verloren.

0,2519 Grm. der Substanz gaben:

0,4979 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1358$  C = 53,91 %

0,0889 „  $\text{H}^2\text{O} = 0,0099$  H = 3,92 %

0,3514 Grm. Substanz:

0,6970 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1901$  C = 54,09 %

0,1210 „  $\text{H}^2\text{O} = 0,0135$  H = 3,83 %

0,3265 Grm. Substanz:

0,6453 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1759$  C = 53,93 %

0,1152 „  $\text{H}^2\text{O} = 0,0128$  H = 3,92 %

0,3186 Grm. Substanz:

0,6283 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1713$  C = 53,78 %

0,1124 „  $\text{H}^2\text{O} = 0,0125$  H = 3,93 %

Für Formel:  $\text{C}^{54}\text{H}^{46}\text{O}^{32}$

berechnet:

Mittel: C = 53,93 %

C = 53,731 %

H = 3,90 %

H = 3,814 %

O = 42,17 %

O = 42,455 %

Bei dieser Gelegenheit will ich auf den Umstand hinweisen, dass diese Gerbsäure selbst nach 2 Monate langem Stehen im Vacuum noch den Geruch von Essigäther zweifellos wahrnehmen liess. Von den Eigenschaften dieser Gerbsäure will ich nur hervorheben, dass sie sich in Wasser und 13%-tiger NaCl-Lösung vollkommen klar löste, bei längerem Stehen jedoch verlor sie ihre Löslichkeit in 13%-tiger NaCl-Lösung zum Theil; Wasser hingegen löste nach wie vor klar. In den Reactionen stimmte sie mit den weiter zu besprechenden Gerbsäuren überein.

§ 6. Die Flüssigkeit (B), welche den grösseren Theil der Gerbsäure in Lösung hielt, wurde hierauf so lange mit Essigäther ausgeschüttelt, bis neue Mengen des Lösungsmittels nicht mehr merklich gefärbt wurden. Nach Abziehen des Essigäthers im Wasserbade bei Luftverdünnung und Trocknen des Rückstandes im Vacuum über  $\text{H}^2\text{SO}^4$  hinterblieb die

Gerbsäure als eine amorphe, poröse Masse, die, verrieben, ein schmutziggelbes Pulver bildete. Zur weiteren Reinigung wurde dieselbe in vorher ausgekochtem Wasser gelöst; die filtrirte dunkelrothbraune Lösung wurde unter beständigem Umschütteln mit NaCl bis zur Sättigung versetzt.

Nach etwa 6-stündigem Stehenlassen konnte die Flüssigkeit von der gefällten Gerbsäure, welche sich in Form einer dunkelgelben, zähen Masse ausgeschieden hatte, klar abgegossen werden. Nach dem Auswaschen der ausgeschiedenen Masse mit gesättigter NaCl-Lösung wurde dieselbe wiederum in Wasser gelöst und mit NaCl ausgefällt. Diese Operation des Lösens und Wiederfällens wurde noch zwei mal wiederholt. Es soll dadurch bezweckt werden — so versichert es J. Löwe — die Gerbsäure möglichst vollständig von der sie etwa begleitenden Gallussäure zu trennen. Die schliesslich resultirende hellgelbe Masse wurde wiederholt mit 13%-tiger NaCl-Lösung behandelt, welche den Gerbstoff nur zum Theil löste. (Rückstand C). Die Lösung wurde sodann mit NaCl bis zur Sättigung versetzt, die ausgeschiedene Gerbsäure in Wasser gelöst und mit Essigäther ausgeschüttelt.

§ 7. Um mir über die Einheitlichkeit der Gerbsäure einigermaßen Gewissheit zu verschaffen, hatte ich die erste und letztere Ausschüttelung gesondert: denn es war doch anzunehmen, dass wenn ein Gemisch vorliege, die Produkte der beiden Ausschüttelungen nicht gleiche sein können. Der Erfolg entsprach der Erwartung. Nach Abziehen des Essigäthers bei Luftverdünnung und Trocknen der Rückstände neben  $H^2SO^4$  unter dem Recipienten der Luftpumpe hinterblieben die Gerbsäuren als helle poröse Massen, die, verrieben, ein hellgelbes Pulver bildeten. Die Gerbsäure der ersten Ausschüttelung war kaum merklich dunkler gefärbt, als die der letzteren. In Wasser und 13%-tiger NaCl-Lösung waren beide Gerbsäuren leicht und klar löslich. Beide fällten sie Leim, ebenso die gebräuchlicheren Alkaloide, mit Ausnahme von Morphium; sie fällten weiter Eisenoxyduloxysalze — blauschwarz; Kupfersulfat — hellgrün; Kupferacetat — braun; Brechweinstein — weiss; concentrirte  $H^2SO^4$  löste die Gerbstoffe mit hellgelber Farbe.

§ 8. Bei dieser Gelegenheit will ich bemerken, dass das Trocknen sowohl dieser als auch der anderen in vorliegen-

der Arbeit erwähnten Gerbsäuren, soweit es bei 100° C erfolgte, derart geschah, dass die betreffenden Gerbsäuren so lange unter dem Recipienten der Luftpumpe neben H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> gestellt wurden, bis sie sich in feinstes Pulver verwandeln liessen; dann wurden Proben desselben gewogen, nochmals 1—2 Wochen im Vacuum getrocknet, und dann schliesslich — wobei die Temperatur erst sehr allmählig gesteigert wurde — bei 100° C. Bei der Feuchtigkeitsbestimmung wurde das Wasser, welches die Substanzen, in fein pulverisirtem Zustande im Vacuum getrocknet, verloren, hinzuaddirt zu dem, welches dieselben bei 100° C. abgaben.

§ 9. Die Gerbsäure der ersten Ausschüttelung verlor im Mittel aus 2 Versuchen 13,10% Wasser; der Aschengehalt dieser Substanz betrug 0,072% und konnte deshalb, da derselbe kaum einen Einfluss auf das Resultat der Analyse hat, unberücksichtigt gelassen werden.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

0,4276 Grm. Substanz gaben	
0,8311 Grm. CO <sup>2</sup> = 0,2266 C = 52,24%	
0,1536 » H <sup>2</sup> O = 0,0171 H = 4,00%	
0,4597 Grm. Substanz	
0,8898 Grm. CO <sup>2</sup> = 0,2426 C = 52,78%	
0,1723 » H <sup>2</sup> O = 0,0192 H = 4,17%	
0,6194 Grm. Substanz	
1,1900 Grm. CO <sup>2</sup> = 0,3245 C = 52,39%	
0,2274 » H <sup>2</sup> O = 0,0253 H = 4,08%	

Für Formel C<sup>54</sup>H<sup>50</sup>O<sup>34</sup>

berechnet:

Mittel: C = 52,47%	C = 52,174%
H = 4,08%	H = 4,026%
O = 43,45%	O = 43,800%

§ 10. Die Gerbsäure der letzteren Ausschüttelung verlor bei 100° C. im Mittel aus 2 Versuchen 11,27% Wasser. Bei der Analyse gaben 0,4681 Grm. Substanz.

0,8642 Grm. CO <sup>2</sup> = 0,2357 C = 50,38%	
0,1779 » H <sup>2</sup> O = 0,0198 H = 4,23%	
0,3021 Grm. Substanz:	
0,5580 Grm. CO <sup>2</sup> = 0,1522 C = 50,38%	
0,1144 » H <sup>2</sup> O = 0,0127 H = 4,21%	

Für Formel:  $2(C^{54}H^{54}O^{36})H^2O$ 

berechnet:

Mittel: C = 50,38 %	C = 50,349 %
H = 4,22 %	H = 4,274 %
O = 45,40 %	O = 45,377 %

Ich muss auch von diesen beiden Gerbsäuren bemerken, dass sie nach dem Trocknen bei  $100^\circ C.$  den Geruch von Essigäther wahrnehmen liessen, dieser Geruch haftet so hartnäckig an, dass man geneigt wäre hier an eine chemische Verbindung zu denken, ähnlich etwa wie die Verbindungen des Levulin's, Triticin's und Sinistrins mit Alkohol es sind. <sup>1)</sup>

Monatelanges Trocknen im Vacuum neben  $H^2SO^4$  hat eine kaum merkliche Abnahme des Geruches zur Folge.

§ 11. Als ich eine derartige im Vacuum getrocknete Substanz von neuem untersuchte — ich hatte die Gerbsäure der ersten Ausschüttelung dazu benutzt — war ich erstaunt eine andere Zusammensetzung und auch andere Löslichkeitsverhältnisse zu finden. In kaltem Wasser löste sie sich noch klar auf, in 13%-tiger NaCl-Lösung dagegen nur zum Theil. <sup>2)</sup>

Die kalt bereitete wässrige Lösung trübte sich sehr bald beim Erhitzen und schied ein gelbes amorphes Pulver aus, das sich bei der Untersuchung als aus Ellagsäure bestehend erwies. Schon das Uebergiessen der Gerbsäure mit heissem Wasser hatte eine Abspaltung von amorpher Ellagsäure zur Folge, es bedurfte also hier nur des leisesten Anstosses, um die Spaltung des Gerbsäurecomplexes zu bewirken. Alle übrigen bis jetzt erwähnten Gerbsäuren zeigten aber gleich nach ihrer Darstellung in Betreff der Spaltbarkeit ein anderes Verhalten. Sie alle waren dann in heissem Wasser klar löslich, selbst bei Zusatz von verdünnter  $H^2SO^4$ ; die bei  $100^\circ C.$  im Wasserbade erwärmten und in zugeschmolzenen Glasröhren befindlichen Lösungen trübten sich erst nach ein paar Stun-

<sup>1)</sup> A. W. v. Reidemeister. Ein Beitrag zur Kenntniss des Levulin's, Triticin's und Sinistrins. Dissert. Dorpat 1880.

<sup>2)</sup> Die Löslichkeit in 13%-tiger NaCl-Lösung wurde derart ermittelt und der Versuch regelmässig bei allen vorliegenden Gerbsäuren ausgeführt, dass 1 Theil Gerbsäure in 10 Theilen Wasser gelöst und dieser Lösung dann 10 Theile gesättigter NaCl-Lösung (26%) hinzugefügt wurden. Trübte sich dann das Gemisch, so bezeichnete ich den Gerbstoff als unvollkommen oder als nur zum Theil löslich in NaCl-Lösung von 13%.

den; die dann abgespaltene Ellagsäure war krystallinisch, was schon mit dem blossen Auge konstatiert werden konnte, wenn man einen Sonnenstrahl durch die Glasröhre fallen liess. Dann waren die Krystalle durch ihr starkes Lichtbrechungsvermögen kenntlich.

§ 12. Die Elementaranalyse dieser 2 $\frac{1}{2}$ —3 Monate im Vacuum neben H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> getrockneten Gerbsäure geschah im Sauerstoffstrome neben Kupferoxyd.

0,3812 Grm. Substanz gaben:	
0,7451 Grm. CO <sup>2</sup>	= 0,2032 C = 53,31 %
0,1367 » H <sup>2</sup> O	= 0,0152 H = 3,99 %
0,3348 Grm. Substanz:	
0,6554 Grm. CO <sup>2</sup>	= 0,1787 C = 53,38 %
0,1193 » H <sup>2</sup> O	= 0,0133 H = 3,96 %

Für Formel: 2(C<sup>54</sup>H<sup>46</sup>O<sup>32</sup>)H<sup>2</sup>O

berechnet:

Mittel: C = 53,34 %	C = 53,334 %
H = 4,97 %	H = 3,868 %
O = 42,69 %	O = 42,798 %

Diese Zusammensetzung ist derjenigen der aus (A) dargestellten Gerbsäure sehr ähnlich; dort hatten wir C=53,93 % H=3,90 % und O=42,17 %; jedenfalls ist auch letztere Gerbsäure gleich nach ihrer Darstellung relativ C-ärmer gewesen; es spricht wenigstens dafür der Umstand, dass dieselbe bei längerem Stehen auch schwerlöslicher wurde. Ich hatte aber, wie schon erwähnt, diese Gerbsäure etwa 6 Monate nach ihrer Darstellung analysirt, dann war sie bereits unvollkommen löslich in 13%-tiger NaCl-Lösung.

§ 13. Da, wie schon angedeutet, auch die Gerbsäure der letzteren Ausschüttelung aus (B) nach längerem Stehen sich nur zum Theil in 13%-tiger NaCl-Lösung löste, auch in Betreff der überaus leichten Abspaltung von Ellagsäure sich nicht von der vorhergehenden Gerbsäure unterschied, so war auch hier anzunehmen, dass dieselbe relativ C-reicher geworden sei. Diese Annahme fand sich auch durch die Analyse bestätigt.

0,2838 Grm. der im Vac. getrockneten Substanz gaben:	
0,5600 Grm. CO <sup>2</sup>	= 0,1530 C = 53,91 %
0,0955 » H <sup>2</sup> O	= 0,0106 H = 3,75 %

Für Formel:  $C^{54}H^{46}O^{32}$ 

berechnet:

C = 53,721 %

H = 3,814 %

O = 42,455 %

Wie ersichtlich, führt auch dieses Resultat zu den, bei den beiden andern Gerbsäuren unter gleichen Umständen erhaltenen Zahlen. Es macht somit den Eindruck, als ob die Zersetzung dieser 3 Substanzen gleich weit gediehen wäre.

§ 14. Nachdem mich ein Versuch gelehrt hatte, dass man eine vollkommen geruchlose Gerbsäure erhält, wenn man nochmals in wenig kaltem Wasser löste, die Lösung darauf mehrmals mit Aether ausschüttelte, nach dem Abheben des Aethers die concentrirte wässrige Lösung zuerst gelinde im Wasserbade bis zur Verflüchtigung der letzten Spuren von Aether <sup>1)</sup> erwärmte und dann im Vacuum neben  $H^2SO^4$  eintrocknen liess, so blieb noch zu untersuchen, welchen Einfluss diese Behandlung auf die Zusammensetzung der Gerbsäure gehabt haben könnte.

§ 15. Zu diesem Zweck analysirte ich das Produkt, welches ich auf solche Weise aus einem Theile der Gerbsäure der 2ten Ausschüttelung (aus B) erhalten hatte.

0,3625 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben:

0,7380 Grm.  $CO^2 = 0,2013$  C = 55,52 %

0,1238 »  $H^2O = 0,0127$  H = 3,50 %

0,2885 Grm. Substanz:

0,5856 Grm.  $CO^2 = 0,1597$  C = 55,36 %

0,0922 »  $H^2O = 0,0103$  H = 3,56 %

Für Formel:  $C^{54}H^{42}O^{30}$ 

berechnet:

Mittel: C = 55,44 %

C = 55,384 %

H = 3,53 %

H = 3,588 %

O = 41,03 %

O = 41,026 %

Der C-Gehalt hat somit zugenommen, der H- und O-Gehalt abgenommen. Man könnte diesen Umstand dadurch erklären, dass durch letztere Behandlung die Gerbsäure  $C^{54}H^{46}O^{32}$  noch 2 Mol.  $H^2O$  abgespalten habe und in ein Anhydrid

1) Der Aether wirkt in diesem Falle wahrscheinlich mechanisch, indem er beim Verflüchtigen den hartnäckig anhaftenden Essigäther mit sich fortreißt.



$C^{54}H^{42}O^{30}$  übergegangen sei. Allerdings ist aber auch die Annahme nicht ausgeschlossen, dass wir es vorher mit eigenthümlichen Verbindungen der Gerbsäure mit Essigäther zu thun hatten.

§ 16. Mit den Gerbsäuren aus der ersten und zweiten Ausschüttelung — wir haben gesehen, dass dieselben mit der Zeit wahrscheinlich unter Abspaltung von  $H^2O$ , relativ C-reicher geworden waren und dann bei der Analyse fast gleiche procentische Zusammensetzung zeigten — stellte ich folgenden Versuch an.

Ich löste sie zusammen in 1,5 Liter warmen Wassers und fällte sie wieder aus der erkalteten und filtrirten Lösung mit  $NaCl$  in 2 Fractionen.

Jede Fraction löste ich für sich in Wasser und entzog den Lösungen die Gerbsäuren wiederum vermittelst Essigäthers. Die beim Verdunsten des letzteren erhaltenen Rückstände löste ich in wenig Wasser und schüttelte diese Lösungen mehrmals mit Aethyläther aus. Die von dem Aether abgetrennten wässrigen Flüssigkeiten erwärmte ich zunächst gelinde im Wasserbade bis zur Verflüchtigung des noch vorhandenen gelösten Aethers.

Die nach dem Erkalten filtrirten wässrigen Lösungen wurden hierauf unter dem Recipienten der Luftpumpe neben  $H^2SO^4$  eingedampft.

Die trockenen Rückstände stellten nach dem Verreiben äusserst schwach gelb gefärbte Pulver dar. Die Eigenschaften dieser Gerbsäuren waren jetzt folgende: In Wasser und 13%-tiger  $NaCl$ -Lösung sind beide Gerbsäuren klar löslich. Die in Glasröhren eingeschmolzenen wässrigen, mit verdünnter  $H^2SO^4$  versetzten, Lösungen trübten sich beim Erhitzen im Wasserbade bei  $100^\circ C$ . erst nach einigen Stunden. Sie zeigen somit in Betreff der Abspaltung der Ellagsäure und der Löslichkeit in 13%-tiger  $NaCl$ -Lösung ein Verhalten, wie wir es schon gleich nach ihrer Darstellung aus dem Pflanzentheile wahrgenommen haben.

§ 17. Die Elementaranalysen dieser Substanzen, im Sauerstoffstrom neben Kupferoxyd ausgeführt, ergaben folgende Resultate:

0,3542 Grm. der bei 100° C. getrockneten Gerbsäure  
(Wasserverlust 4,48%) aus der 1ten Fraction gaben

0,6802 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,1855 C = 52,37 %

0,1154 » H<sup>2</sup>O = 0,0128 H = 3,65 %

0,3748 Grm. Substanz:

0,7233 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,1973 C = 52,63 %

0,1236 » H<sup>2</sup>O = 0,0138 H = 3,67 %

Für Formel C<sup>54</sup>H<sup>46</sup>O<sup>34</sup>

berechnet:

Mittel: C = 52,50 % C = 52,342 %

H = 3,66 % H = 3,716 %

O = 43,84 % O = 43,942 %

§ 18. 0,4630 Grm. der bei 100° C. getrockneten Gerbsäure (Wasserverlust 8,62 %) aus der 2ten Fraction gaben:

0,8723 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,2379 C = 51,38 %

0,1463 » H<sup>2</sup>O = 0,0163 H = 3,51 %

0,4542 Grm. Substanz:

0,8601 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,2346 C = 51,64 %

0,1450 » H<sup>2</sup>O = 0,0161 H = 3,55 %

Für Formel C<sup>54</sup>H<sup>44</sup>O<sup>35</sup>

berechnet:

Mittel: C = 51,51 % C = 51,757 %

H = 3,53 % H = 3,514 %

O = 44,96 % O = 44,729 %

Aus letzterem Versuche könnte vielleicht geschlossen werden, dass die schwerer löslichen Anhydride bei entsprechender Behandlung unter Aufnahme der Elemente des Wassers in die leichter löslichen Hydrate übergeführt werden können und umgekehrt.

§ 19. Es blieb mir noch zu untersuchen, ob nicht auf dem Wege weiterer partieller Fällungen vermitteltst NaCl genauere Auskunft über diese Gerbsäuren erlangt werden könne.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir neue Mengen der Gerbsäuren dar. Dabei benutzte ich im Wesentlichen das schon einmal angewandte Princip, jedoch unter Beobachtung aller Cautelen, die sich durch die Erfahrung im Laufe der Arbeit als nothwendig herausgestellt hatten.

Der Gang bei der Darstellung war folgender: Etwa 5 Kilo der gepulverten Rhizome von *Nymphaea alba* (N: 1)

wurden mit soviel Alkohol (93° Tr.) übergossen, dass sie nur eben davon bedeckt waren und dann 10 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur macerirt. Nach dieser Zeit wurde der so erhaltene zähe Brei scharf ausgepresst. Ich erhielt auf diese Art — mir kam es in diesem Falle nicht auf die vollständige Extraction der Gerbsäure an — eine schon ziemlich concentrirte Lösung der Gerbsäure, die beim Abdestilliren des Alkohols bei Luftverdünnung nicht das lästige Stossen und Ueberschäumen, wie sich solches bei einem verdünnteren Gerbsäureauszug kaum vermeiden liess, zeigte. Dieser Umstand ist dahin zu erklären, dass diese Gerbsäuren in verdünnter Lösung sich schon theilweise beim Abdestilliren des Alkohols zersetzen können unter Abspaltung krystallinischer Ellagsäure; letztere sammelt sich dann am Boden der Retorte an und kann dadurch obige lästige Erscheinungen hervorrufen.

Der vom grössten Theile des Alkohols abdestillirte Rückstand wurde auf Glasplatten gestrichen und in Exsiccatoren über  $H^2SO^4$  und Kalk getrocknet; es sollte dadurch die Beseitigung des Alkohols bezweckt werden. Nach dem Austrocknen des Rückstandes von dem Alkoholauszuge wurde er mit wenig warmem Wasser behandelt und durch dasselbe bis auf einen kleinen Rest gelöst. Der filtrirten Lösung wurde sodann so lange Wasser hinzugefügt, bis eine abfiltrirte Probe auf einen weiteren Zusatz von Wasser sich nicht mehr trübte.

In Folge der Abwesenheit von Alkohol war diesmal nur eine verhältnissmässig geringe Menge Wasser nöthig, um bis zu diesem Punkte zu gelangen; auch die Abscheidung der auf Wasserzusatz entstandenen schwarzen Substanz war eine viel vollständigere.

Nach dem Abstehen des Niederschlages im Eiskeller wurde die klare Flüssigkeit abgegossen; sie betrug 2460 C. C.

In der Voraussetzung, dass die Löslichkeit des NaCl in dieser gerbsäurehaltigen Flüssigkeit nicht sehr differiren würde von der in reinem Wasser, verwendete ich 864 Grm. NaCl — das ist annähernd die Menge, deren 2460 C. C. Wasser zu ihrer Sättigung bedürfen — zu den Fractionen und zwar in der Weise, dass zunächst nur soviel NaCl in der Flüssigkeit aufgelöst wurde, als zur Hervorbringung einer bleibenden Trübung nothwendig war; dazu genügten

194 Grm.; die übrig gebliebene Menge von NaCl (670 Grm.) wurde in 5 gleiche Theile getheilt und mittelst dieser der Gerbstoff in 5 Fractionen aus der Flüssigkeit gefällt.

Das NaCl wurde unter beständigem Umschütteln der Flüssigkeit und nur allmählig in kleinen Mengen hinzugefügt, dadurch sollte verhindert werden, dass sich mit der C-reichsten Gerbsäure zugleich auch die C-ärmsten Gerbsäuren ausscheiden, welcher Fall stets eintritt, wenn zur Flüssigkeit ohne sie umzuschütteln eine grössere Menge von NaCl auf einmal hinzugefügt wird. Das am Boden des Gefässes befindliche NaCl würde in einem solchen Falle, indem es sich in der aufliegenden Flüssigkeitsschicht löste, fast alle in dieser Flüssigkeitsschicht enthaltene Gerbsäure auf einmal niederschlagen, die aber bei einer solchen Behandlung gleichfalls zur Fällung gelangte C-ärmere Gerbsäure löst sich, nachdem sie einmal ausgefällt, sehr schwer in der kalten NaCl-haltigen Flüssigkeit auf.

Von der Gerbsäure der einzelnen Fractionen konnte die Flüssigkeit klar abgossen werden, wenn das Gefäss, worin die Fällung geschah, auf ein paar Stunden in eiskaltes Wasser gestellt wurde; die Gerbsäure hatte sich alsdann in zähen zusammengeballten Klumpen abgeschieden; die der letzten Fractionen erschienen heller—, die der ersten dunkler gefärbt.

Die einzelnen Fractionen der Gerbsäuren wurden später in warmem Wasser gelöst; hierauf den Lösungen mittelst Essigaether entzogen und nach dem Abziehen desselben in wenig Wasser gelöst; diese Lösungen wurden dann mehrmals mit immer neuen Mengen Aethers ausgeschüttelt, nach dem Abheben des Aethers zuerst gelinde im Wasserbade behufs Entfernung des gelösten Aethers erwärmt, nach dem Erkalten filtrirt und die Filtrate unter dem Recipienten der Luftpumpe neben  $H^2SO^4$  eingedampft.

Die so erhaltenen Gerbsäuren bildeten, verrieben, geruchlose Pulver; die der letzten Fractionen waren fast farblos, die der ersten mehr gelblich gefärbt. Neben einander gestellt, bildeten sie eine ganze sehr regelmässige Farbenscala von gelb bis fast farblos.

In Wasser waren sie alle klar löslich, die aus der 3ten, 4ten und 5ten Fraction auch in 13-procentiger NaCl-Lösung. In den übrigen Reactionen verhielten sie sich, wenn man

von den mehr oder weniger kleinen Unterschieden in den Farbennüancen, die durch einzelne Reagentien hervorgebracht werden, absehen will, gleich.

Von den Reactionen will ich nur folgende hervorheben: Eisensalze fällen blauschwarz, Kupfersulfat — grün, Kupferacetat — braun, salpetersaures Quecksilberoxydul — hellgelb, Kalk- und Barytwasser fällen zunächst hellgelb, diese Farbe geht alsbald in hellgrün, dann in schmutziggrün und beim Schütteln in intensiv dunkelblau über. Wird eine wässrige Lösung der Gerbsäuren mit Cyankalium versetzt, so entsteht zunächst eine gelbe Flüssigkeit, die beim Schütteln schön dunkelgrün wird. Diese Farbe geht beim Stehen in rothbraun über, bei abermaligem Schütteln wird sie wieder grün. Der Vollständigkeit halber will ich noch bemerken, dass Leim und Brechweinstein gefällt werden.

Die Elementaranalysen dieser Gerbsäuren und ihrer Bleisalze wurden im Sauerstoffstrom neben Kupferoxyd ausgeführt.

§ 20. Analyse der Gerbsäure aus der 5ten Fraction 0,4135 Grm. der bei 100° getrockneter Substanz (Wasserverlust 10,85 %) gaben:

0,7793 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2125$  C = 51,39 %

0,1317 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0146$  H = 3,54 %

0,4523 Grm. Substanz:

0,8445 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2303$  C = 50,92 %

0,1405 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0159$  H = 3,53 %

Für Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{46}\text{O}^{36}$

berechnet:

Mittel: C = 51,15 % C = 51,024 %

H = 3,54 % H = 3,622 %

O = 45,31 % O = 45,354 %

§ 21. Das Bleisalz stellte ich nach dem Vorgange von Loewe u. A. folgendermaassen dar; <sup>1)</sup>. Zu einer heissen (75° Tr.) alkoholischen Bleiacetatlösung (1 : 15) fügte ich die heisse 93° Tr. alkoholische Gerbsäurelösung hinzu, wobei jedoch berücksichtigt wurde, dass das Bleiacetat im Ueberschuss blieb; darauf erwärmte ich das Gemisch so lange im

1) Wie ich mich später überzeugt habe, können die Bleisalze ohne sich zu zersetzen, auch in wässriger Lösung dargestellt werden, nur müssen dieselben nicht auf dem Filter ausgewaschen werden, sondern durch Decantation unter Anwendung der Centrifugalmaschine.

Wasserbade, bis eine Klärung eingetreten war und das Bleisalz eine compactere Beschaffenheit angenommen hatte, worauf dann die darüber befindliche Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand mit heissem Alkohol angerührt, auf einem Filter gesammelt und so lange mit heissem Alkohol ausgewaschen wurde, bis das Filtrat nicht mehr auf Blei reagierte; hierauf wurde das ausgewaschene Bleisalz zuerst zwischen Fliesspapier, dann im Vacuum neben  $H^2SO^4$  und schliesslich bei  $100^\circ C.$  getrocknet.

In dieser Weise wurden alle in dieser Arbeit erwähnten gerbsauren Bleisalze dargestellt.

Die Bleisalze der Gerbsäuren aus *Nymphaea alba* zeigten nach dem Trocknen eine hellgelbe bis hellgraue Farbe und zwar war das Bleisalz der Gerbsäure aus der 1ten Fraction hellgelb, das der Gerbsäure aus der 5ten Fraction hellgrau gefärbt.

In frischgefälltem feuchten Zustande war das Bleisalz der Gerbsäure aus der 5ten Fraction fast farblos, dasjenige aus der 1ten Fraction dunkelgelb. Die Uebergänge der Farben waren in beiden Fällen ganz allmähliche.

§ 22. Analyse des Bleisalzes der Gerbsäure aus der 5ten Fraction.

0,2992 Grm. der bei  $100^\circ C.$

getrockneten Substanz (Wasserverlust 2,70 %) gaben:

0,1838 Grm.  $CO^2 = 0,0501 C = 16,75 \%$

0,0335 »  $H^2O = 0,0037 H = 1,24 \%$

0,2989 Grm. Substanz:

0,1794 Grm.  $CO^2 = 0,0489 C = 16,37 \%$

0,0300 »  $H^2O = 0,0033 H = 1,12 \%$

Mittel:

$C = 16,56 \%$

$H = 1,18 \%$

Bleibestimmung.

0,1893 Grm. Substanz gaben 0,1276 Grm.  $PbO = 67,40 \%$

0,2292 » » » 0,1549 » » = 67,57%

Mittel: 67,48%  $PbO.$

Formel:  $C^5H^{46}O^{36} 12 PbO = C^5H^2O^{36}Pb^{12}. 12 H^2O.$

berechnet.	gefunden.
$C = 16,46\%$	16,56%
$H = 1,17\%$	1,18%
$PbO = 67,75\%$	67,48%
$O = 14,62\%$	14,78%

§ 23. Analyse der Gerbsäure aus der 4ten Fraction.  
0,4985 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz (Wasser-  
verlust 12,48%) gaben:

0,9480 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2587$  C = 51,90 %

0,1574 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0175$  H = 3,52 %

0,3131 Grm. Substanz:

0,5905 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1610$  C = 51,43 %

0,1033 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0115$  H = 3,67 %

Für Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{44}\text{O}^{35}$

berechnet:

Mittel: C = 51,66 %

C = 51,757 %

H = 3,59 %

H = 3,514 %

O = 44,75 %

O = 44,729 %

Analyse des Bleisalzes der Gerbsäure aus der 4ten Fraction.

0,2735 Grm. der bei 100° C.

getrockneten Substanz (Wasserverlust 9,87%) gaben:

0,1838 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,0513$  C = 18,32 %

0,0318 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0035$  H = 1,29 %

0,3606 Grm. Substanz:

0,2420 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,0660$  C = 18,30 %

0,0453 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0049$  H = 1,37 %

Mittel:

C = 18,31 %

H = 1,33 %

Bleibestimmung.

0,1877 Grm. Substanz gaben 0,1212 Grm.  $\text{PbO} = 64,57$  %

0,2615 » » » 0,1691 » » = 64,66 %

Mittel:

64,61 %  $\text{PbO}$ .

Formel:  $\text{C}^{54}\text{H}^{44}\text{O}^{35} 10 \text{PbO} = \text{C}^{54}\text{H}^{24}\text{O}^{35}\text{Pb}^{10} 10 \text{H}^2\text{O}$ .

berechnet.

C = 18,645 %

gefunden.

18,31 %

H = 1,266 %

1,33 %

$\text{PbO} = 63,976$  %

64,61 %

O = 16,113 %

15,75 %

§ 24. Analyse der Gerbsäure aus der 3ten Fraction,  
0,4255 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz (Wasser-  
verlust 10,30%) gaben:

0,8092 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2207$  C = 51,86 %

0,1359 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0151$  H = 3,56 %

0,4664 Grm. Substanz:

0,8835 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2409$  C = 51,66 %

0,1475 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0164$  H = 3,52 %

Für Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{44}\text{O}^{35}$

berechnet:

Mittel: C = 51,76 %

C = 51,757 %

H = 3,54 %

H = 3,514 %

O = 44,70 %

O = 44,729 %

Analyse des Bleisalzes der Gerbsäure aus der 3ten Fraction.

0,2625 Grm. der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz (Wasser-  
verlust 4,60 %) gaben:

0,1936 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,0528$  C = 20,11 %

0,0320 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0036$  H = 1,35 %

0,3399 Grm. Substanz:

0,2472 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,0674$  C = 19,83 %

0,0404 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0049$  H = 1,32 %

Mittel: C = 19,97 %

H = 1,33 %

Bleibestimmung.

0,2147 Grm. Substanz gaben 0,1313 Grm.  $\text{PbO} = 61,15$  %

0,2611 » » » 0,1610 » » = 61,27 %

Mittel: 61,21 %  $\text{PbO}$ .

Formel:  $\text{C}^{54}\text{H}^{44}\text{O}^{35} 9 \text{PbO} = \text{C}^{54}\text{H}^{26}\text{O}^{33}\text{Pb}^9 9 \text{H}^2\text{O}$ .

berechnet.

gefunden.

C = 19,919 %

19,97 %

H = 1,353 %

1,33 %

$\text{PbO} = 61,514$  %

61,21 %

O = 17,214 %

17,49 %

§ 25. Analyse der Gerbsäure aus der 2ten Fraction.  
0,4823 Grm. der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz (Wasser-  
verlust 6,37 %) gaben:

0,9200 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2509$  C = 52,02 %

0,1565 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0174$  H = 3,61 %

0,4061 Grm. Substanz:

0,7744 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2112$  C = 52,01 %

0,1309 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0146$  H = 3,59 %

Für Formel  $C^{54}H^{44}O^{34}$ 

berechnet:

Mittel: C = 52,01 %	C = 52,427 %
H = 3,60 %	H = 3,560 %
O = 44,39 %	O = 44,013 %

§ 26. Analyse der Gerbsäure aus der 1ten Fraction.  
0,4926 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben:

0,9395 Grm.  $CO^2 = 0,2590$  C = 52,59 %

0,1600 »  $H^2O = 0,0178$  H = 3,62 %

0,4707 Grm. Substanz:

0,9051 Grm.  $CO^2 = 0,2468$  C = 52,44 %

0,1502 »  $H^2O = 0,0173$  H = 3,67 %

Mittel: C = 52,51 %

H = 3,64 %

O = 43,85 %

Formel:  $C^{54}H^{44}O^{34}$ .

\* \* \*

§ 27. Ich komme nun zur Besprechung des in 13 % tiger NaCl-Lösung unlöslichen, in § 6 mit C. bezeichneten Rückstandes.

Wie aus dem Vorhergegangenen ersichtlich, wird sich aus diesem Rückstande zum grössten Theile eine in kaltem Wasser vollkommen lösliche Gerbsäure darstellen lassen. Durch einen Vorversuch überzeugte ich mich von der Richtigkeit dieser Annahme. Nur ein geringer Theil des Rückstandes bestand aus einer Substanz, die in kaltem Wasser fast unlöslich war. Um letztere zu gewinnen, löste ich den Rückstand (C) in heissem Wasser; nach dem Abkühlen der Lösung wurde die Flüssigkeit von der am Boden des Gefässes abgeschiedenen Masse abgegossen. Durch mehrmaliges Auflösen dieser Masse in heissem Wasser und Auswaschen der nach dem Erkalten der Lösung sich ausscheidenden Substanz mit kaltem Wasser, konnten die in kaltem Wasser löslichen Gersäuren entfernt werden.

Die auf diese Weise erhaltene Substanz bildete, nach dem Austrocknen über  $H^2SO^4$  und Kalk, verrieben, ein spaniolfarbenes Pulver.

Von den Eigenschaften dieser Substanz will ich erwähnen, dass sie in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser löslich war. Eine heiss bereitete concentrirtere Lösung trübte

sich beim Erkalten und schied das Gelöste zum grössten Theile wieder aus. Eine sehr verdünnte heiss bereitete Lösung blieb auch nach dem Erkalten klar. Eine solche Lösung fällte Eisensalze dunkelblauschwarz, Bleiacetat — gelb, Kalkwasser — olivengrün, Kupfersulfat — hellgelbgrün, nicht aber Brechweinstein und Leim, welche letzteren erst von einer concentrirteren Lösung präcipitirt wurden.

Sowohl Essigsäure, als auch eine Gerbsäurelösung lösten die Substanz vollständig; ein Zusatz von Wasser brachte nur in ersterer Lösung wieder eine Fällung hervor. Natronlauge und Ammoniak lösten mit rothbrauner Farbe, Zusatz von Säuren fällte, doch war der Niederschlag im Ueberschusse wieder löslich. Bei der trocknen Destillation gab der Gerbstoff als Sublimat — Pyrogallol. Die bei 100° C. getrocknete Substanz (Wasserverlust 11,9%) enthielt 0,33% Asche.

Analyse.

0,3627 Grm. Substanz = 0,3615 Grm. aschenfreier Substanz gaben:

0,6944 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,1894 C = 52,21%

0,1170 » H<sup>2</sup>O = 0,0130 H = 3,60%

0,4270 Grm. = 0,4256 Grm. aschenfreier Substanz gaben:

0,8160 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,2225 C = 52,29%

0,1489 » H<sup>2</sup>O = 0,0560 H = 3,66%

Für Formel C<sup>54</sup>H<sup>54</sup>O<sup>34</sup>

berechnet:

Mittel: C = 52,25%

H = 3,63%

O = 44,12%

C = 52,427%

H = 3,560%

O = 44,013%

Diese Substanz ist demnach ebenso zusammengesetzt, wie die aus der 1ten Fraction dargestellte in kaltem Wasser lösliche Gerbsäure.

\* \* \*

§ 29. Um zu erfahren, welche Zusammensetzung wohl eine aus der *Nymphaea alba* gewonnene Gerbsäure haben könnte, wenn man sie ebenso darstellen würde, wie das Tannin der Galläpfel, unternahm ich diesbezügliche Versuche mit den Wurzeln № 2 und № 4 und mit den Rhizomen № 3.

Je 150 Grm. von № 2 und № 3 und 58 Grm. von № 4 wurden einzeln mit Aetheralkohol (4 : 1) im Verdrängungs-

trichter behandelt, und die ätherische Lösung mit Wasser geschüttelt. Nach mehrstündigem Abstehen hatten sich in allen Fällen an der Berührungsfläche der ätherischen und wässrigen Flüssigkeit mit unbewaffnetem Auge erkennbare gelbe Krystalle gebildet, die sich bei der Untersuchung als Ellagsäure erwiesen. Ich glaube auf diesen Umstand ganz besonders aufmerksam machen zu müssen, da er als Beweis dienen kann, dass die Ellagsäure auch präformirt in den Pflanzen vorkommt.

Bis jetzt war man der Ansicht, dass sich die Ellagsäure erst durch die Gährung oder durch das Erhitzen des Pflanzenauszuges aus der dort vorhandenen eigenthümlichen Gerbsäure bildet. Dieses ist nur insofern richtig, als sich aus der Gerbsäure durch die erwähnten Umstände Ellagsäure abspalten lässt. In concretem Falle sind aber die angegebenen Ursachen der Bildung der Ellagsäure aus der Gerbsäure ausgeschlossen und doch wurde erstere erhalten.

Diese Thatsache kann eher so aufgefasst werden, dass man annimmt, die Ellagsäure komme in der Pflanze in einer amorphen, leichter löslicheren Modification vor, die durch Aetheralkohol zusammen mit der Gerbsäure extrahirt werden kann. Nach dem Schütteln einer solchen ätherischen Lösung mit Wasser, geht der grössere Theil der Gerbsäure <sup>1)</sup> in dasselbe über, ferner wird ein Theil des Wassers von dem Aether aufgenommen werden, dadurch sind jedoch die Bedingungen, welche die Ellagsäure in Lösung hielten, zum Theil aufgehoben, und es kommt dann zu einer langsamen Ausscheidung der Ellagsäure, wobei sie in die krystallinische, schwerer lösliche Modification übergeht.

Kehren wir nach dieser kurzen Abschweifung zu den wässrigen Flüssigkeiten, welche jetzt die Gerbsäuren gelöst enthalten, zurück.

Nach dem Abtrennen und Entfernen des noch gelösten Aethers durch gelindes Erwärmen, wurden dieselben im Vacuum neben  $H^2SO^4$  eingedampft.

Die erhaltenen Rückstände gaben nach dem Verreiben hellgelbe Pulver, die sich in Wasser und 13% tiger NaCl-Lö-

1) Auch diese kann lösend auf die amorphe Modification der Ellagsäure eingewirkt haben.

sung klar lösten. In den übrigen Eigenschaften stimmten sie mit den schon beschriebenen Gerbsäuren überein.

Die geringe Ausbeute gestattete mir nicht in allen Fällen Controllanalysen anzustellen.

§ 30. Analyse der Gerbsäure aus den Rhizomen der *Nymphaea alba*. (№ 3.)

0,3856 Grm., der bei 100° C. getrockneten Substanz (Wasser-  
verlust 8,77 %) gaben:

$$0,7164 \text{ Grm. CO}^2 = 0,1854 \text{ C} = 50,67 \%$$

$$0,1446 \text{ Grm. H}^2\text{O} = 0,0161 \text{ H} = 4,17 \%$$

Aus dieser Zusammensetzung lässt sich die Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{52}\text{O}^{36}$  berechnen.

gefunden:	berechnet:
C = 50,67 %	50,784 %
H = 4,17 %	4,075 %
O = 45,16 %	45,141 %

§ 31. Analyse der Gerbsäure aus den Wurzeln der *Nymphaea alba* (№ 2.).

0,2559 Grm. der bei 100° C. getrockneten Gerbsäure (Wasser-  
verlust 9,43 %) gaben:

$$0,4680 \text{ Grm. CO}^2 = 0,1276 \text{ C} = 49,87 \%$$

$$0,0977 \text{ » H}^2\text{O} = 0,0111 \text{ H} = 4,33 \%$$

0,2681 Grm. Substanz:

$$0,4875 \text{ Grm. CO}^2 = 0,1329 \text{ C} = 49,59 \%$$

$$0,1019 \text{ » H}^2\text{O} = 0,0113 \text{ H} = 4,23 \%$$

Für Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{54}\text{O}^{37}$

Mittel:	berechnet:
C = 49,73 %	C = 50,077 %
H = 4,28 %	H = 4,174 %
O = 45,99 %	O = 45,749 %

§ 32. Analyse der Gerbsäure aus den Wurzeln der *Nymphaea alba* (№ 4).

0,1967 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz (Wasser-  
verlust 10,21 %) gaben:

Formel:  $\text{C}^{54}\text{H}^{54}\text{O}^{37}$ .

$$0,3585 \text{ Grm. CO}^2 = 0,0977 \text{ C} = 49,70 \%$$

$$0,0741 \text{ » H}^2\text{O} = 0,0083 \text{ H} = 4,19 \%$$

Aus dieser Zusammensetzung lässt sich die vorhergehende Formel berechnen.

### Ueber die Gerbsäuren aus *Nymphaea odora*.

§ 33. 800 Grm. der Rhizome (№ 5) wurden mit 95° Tr. Alkohol extrahirt. Der vom Alkohol befreite Auszug liess unter dem Mikroskop schleifsteinförmige Krystalle von Ellagsäure erkennen. Da die weitere Behandlung des getrockneten Rückstandes mit dem in § 19 angegebenen Verfahren übereinstimmte, so will ich hier auf dieses verweisen und nur bemerken, dass ich mich bei dieser Gerbsäure auf Herstellung von 3 Fractionen mit NaCl beschränkt habe.

Die erhaltenen Gerbsäuren bildeten geruchlose, hellgelbe, in Wasser leicht lösliche Pulver; die aus der dritten Fraction war auch in 13%-tiger NaCl-Lösung klar löslich.

Die wässrigen Lösungen der Gerbsäuren fällten Leim, Brechweinstein, Bleiacetat, Eisenchlorid, letzteres blauschwarz, ferner fällten sie Kupfersulfat — hellblau, Kupferacetat — olivengrün, Barytwasser — schön grün, dann braun, Kalkwasser — grün, dann schmutzig blau.

§ 34. Analyse der Gerbsäure aus der 3ten Fraction.

0,3104 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz (Wasser-  
verlust 8,20%) gaben:

0,5768 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1597$  C = 51,12%

0,0992 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0111$  H = 3,55%

0,4421 Grm. Substanz:

0,8343 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2275$  C = 51,46%

0,1428 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0159$  H = 3,57%

Für Formel:  $\text{C}^{54}\text{H}^{46}\text{O}^{36}$

berechnet:

Mittel: C = 51,29% C = 51,024%

H = 3,56% H = 3,622%

O = 45,15% O = 45,354%

§ 35. Analyse der Gerbsäure aus der 2ten Fraction.

0,3254 Grm. der bei 100° C. getrockneter Substanz (Was-  
serverlust 7,80%) gaben:

0,6222 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1697$  C = 52,14%

0,1113 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0124$  H = 3,80%

0,3728 Grm. Substanz:

0,7150 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1950$  C = 52,30%

0,1288 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0143$  H = 3,84%

Für Formel  $C^{54}H^{46}O^{34}$ 

berechnet:

Mittel: C = 52,22 %	C = 52,342 %
H = 3,82 %	H = 3,716 %
O = 43,96 %	O = 43,942 %

§ 36. Analyse der Gerbsäure aus der 1ten Fraction, 0,1783 Grm. der bei 100° C. getrockneter Substanz (Wasserverlust 11,12%) gaben:

0,3403 Grm. $CO^2 = 0,0928$	C = 53,34 %
0,0607 » $H^2O = 0,0068$	H = 3,88 %

Für Formel  $C^{54}H^{46}O^{33}$ 

berechnet:

C = 53,028 %
H = 3,764 %
O = 43,208 %
* * *

§ 37. Bei der Spaltung mit verdünnter  $H^2SO^4$  (1,5%) in zugeschmolzenen Glasröhren konnte aus allen Gerbsäuren der *Nymphaea alba* sowohl, als auch der *Nymphaea odora* Ellagsäure und Gallussäure erhalten werden. Letztere Säure konnte aus den von der Ellagsäure abfiltrirten Flüssigkeiten durch Aether ausgeschüttelt werden. Ich habe die Gallussäure aus den vereinigten Ausschüttelungen nochmals aus Wasser, nachdem die Lösung mittelst Thierkohle entfärbt war, unkrystallisirt. Sie stellte dann vollkommen farblose Krystalle dar, die in den Reactionen und der Zusammensetzung mit der Gallussäure übereinstimmten.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz (Wasserverlust 9,59%) gab folgendes Resultat:

0,3512 Grm. Substanz gaben:

0,6350 Grm. $CO^2 = 0,1732$	C = 49,31 %
0,1120 » $H^2O = 0,0125$	H = 3,55 %

Die Gallussäure= $C^7H^6O^5$  verlangt: 49,41% C. und 3,53% H.

### Gerbsäuren aus *Nuphar luteum* und *Nuphar advena*.

§ 38. Zu den Elementaranalysen benutzte ich nur die aus den Samen von *N. luteum* dargestellten Gerbsäuren, da ich aus den Rhizomen (№ 6—10) eine zu kleine Ausbeute erhielt, trotzdem ich fast von jeder № Quantitäten von etwa 3 Kilo auf einmal in Arbeit genommen hatte (von № 6 standen mir nur 800 Grm. zur Verfügung).

In allen untersuchten Rhizomen des *Nuphar luteum* und *Nuphar advena* habe ich das Alkaloid «Nupharin» konstatiren können und aus diesem Grunde konnte ich bei der Darstellung der Gerbsäuren aus den Rhizomen nicht gut die Bleifällungen umgehen, weil bei directem Ausfällen der Gerbsäure mit NaCl auch ein Theil des Alkaloides mitgefällt wird.

Die im Frühjahr gesammelten Rhizome scheinen relativ am meisten Gerbsäure und auch «Nupharin» zu enthalten, gegen den Sommer hin vermindert sich die Menge beider Bestandtheile. Die Darstellung der Gerbsäuren aus den Rhizomen war folgende:

Die gepulverten Rhizome (№ № 6. 7. 8. 9. 10.) wurden einzeln mit 95° Alkohol digerirt, der Alkohol im Vacuum abdestillirt und die über  $H^2SO^4$  und Kalk getrockneten Rückstände mit wenig Wasser behandelt, welches nur einen kleinen Theil löste. Die Rückstände bestanden aus schwarzen schmierigen Massen, in denen unter dem Mikroskop Krystalle — wahrscheinlich Ellagsäure — sichtbar waren. Die Lösungen wurden mit so viel Wasser versetzt, bis eine abfiltrirte Probe sich auf weiteren Wasserzusatz nicht mehr trübte; nach dem Absetzen und Abfiltriren der entstandenen Niederschläge wurden die Flüssigkeiten so lange mit einer Lösung von neutralem Bleiacetat versetzt, bis alle Gerbsäure herausgefällt war.

Aus den von den Bleiniederschlägen abfiltrirten Flüssigkeiten konnte in allen Fällen das «Nupharin» dargestellt werden.

Nach dem Auswaschen der Bleiniederschläge mit Wasser vermittelst Decantation wurden diese in noch feuchtem Zustande durch  $H^2S$  zerlegt.

Die vom Schwefelblei abfiltrirten und von  $H^2S$  durch  $CO^2$  befreiten, hellgelben Lösungen aus № № 6. 7. und 8 wurden mit NaCl bis zur Sättigung versetzt; es schieden sich hierbei relativ geringe Mengen von Gerbsäure in Form von fast weissen Flocken aus, die dann in Wasser gelöst und mit Essigäther ausgeschüttelt wurden.

Nachdem der Essigäther im Wasserbade abgezogen, die Rückstände in wenig Wasser aufgenommen, diese Lösungen mit Aether ausgeschüttelt und die vom Aether getrennten wässrigen Lösungen im Vacuum neben  $H^2SO^4$  verdunstet wa-

ren, hinterblieben die Gerbsäuren als hellgelbe Massen, die verrieben fast farblose Pulver lieferten.

Dis sehr geringe Ausbeute an Gerbstoffen gestattete mir nur die Prüfung ihrer Reactionen:

Alle waren sie in Wasser und in 13%-tiger NaCl-Lösung klar löslich; in den weiteren Reactionen stimmten sie mit den aus den Samen von *Nuphar luteum* erhaltenen Gerbsäuren überein (siehe weiter).

Vermittelst Essigäther konnten aus den mit NaCl versetzten und von den dabei ausgeschiedenen Gerbsäuren abgegossenen Flüssigkeiten (aus № № 6. 7. und 8.) noch kleine Mengen von Gerbsäure und Gallussäure ausgeschüttelt werden.

§ 39. Die durch  $\text{CO}^2$  vom  $\text{H}^2\text{S}$  befreiten Flüssigkeiten aus № № 9. und 10. wurden, da sie ebenfalls einen geringen Gerbsäuregehalt zeigten, nur zu Spaltungsversuchen verwandt.

Sie wurden zunächst durch Aether von Gallussäure möglichst befreit und dann behufs Entfernung des darin gelösten Aethers gelinde erwärmt.

Die Lösung wurde darauf mit  $\text{H}^2\text{SO}^4$  bis zum Gehalt von 1,5% versetzt, in Glasröhren eingeschmolzen und etwa 4 Tage lang im Wasserbade bei  $100^\circ \text{C}$ . erwärmt.

Als Spaltungsproduct konnte Ellagsäure und Gallussäure nachgewiesen werden. —

§ 40. Zur Darstellung der Gerbsäure aus den Samen von *Nuphar luteum* (№ 18) benutzte ich die, in § 19, angegebene Methode, nur mit dem Unterschiede, dass ich die Extraction der Samen mit Alkohol in der Wärme vornahm — wodurch die Gerbsäuren leichter und vollständiger in Lösung gingen — und dass ich die Gerbsäure in nur 3 Fractionen mit NaCl fällte, um das Material nicht zu sehr zu zersplittern. Denn obwohl ich 700 Grm. der Samen in Arbeit genommen hatte, so war doch die Ausbeute an Gerbsäure zu gering, als dass ich die anfangs beabsichtigte Fällung in 5 Fractionen hätte vornehmen können.

Die auf die, in § 19, angegebene Art aus den 3 Fractionen gewonnenen Gerbsäuren hatten folgende Eigenschaften:

Die Gerbsäure aus der ersten und zweiten Fraction bildeten hellgelbe, die aus der dritten ein fast farbloses Pulver. Alle waren sie geruchlos und in Wasser klar löslich, die aus der 3ten Fraction löste sich auch in 13%-tiger NaCl-Lö-

sung. In ihren Reactionen verhielten sie sich alle gleich: Eisenchlorid fällte blauschwarz, Kupferacetat — hellbraun, Kupfersulfat — hellgrün, Kaliumbichromat — dunkelbraun, Brechweinstein — weiss, Kalk- und Barytwasser — zunächst hellgrün, beim Schütteln intensiv blaugrün, salpetersaures Quecksilberoxydul — fahlgelb, Quecksilberchlorid fällte nicht, Leim wurde gefällt. Die wässrige Lösung gab auf Zusatz von CNK eine hellgelbe Flüssigkeit, die beim Schütteln smaragdgrün wurde, beim Stehen wieder in gelb übergang, nach abermaligen Schütteln wieder grün wurde.

§ 41. Analyse der Gerbsäure aus der 1ten Fraction. 0,3250 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz (Wasserverlust 4,31 %) gaben:

$$\begin{array}{l} 0,6250 \text{ Grm. CO}^2 = 0,1704 \text{ C} = 52,44 \% \\ 0,1098 \text{ » H}^2\text{O} = 0,0122 \text{ H} = 3,76 \% \end{array}$$

Für Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{46}\text{O}^{34}$

berechnet:

$$\begin{array}{l} \text{C} = 52,342 \% \\ \text{H} = 3,716 \% \\ \text{O} = 43,942 \% \end{array}$$

Das Bleisalz der Gerbsäure aus der ersten Fraction hatte in frisch gefälltem Zustande eine gelbe Farbe; nach dem Trocknen und Verreiben stellte es ein hellgraues Pulver dar.

Analyse.

0,4689 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz ( $\text{H}^2\text{O}$  Verlust 2,02 %) gaben:

$$\begin{array}{l} 0,3144 \text{ Grm. CO}^2 = 0,0857 \text{ C} = 18,28 \% \\ 0,0603 \text{ » H}^2\text{O} = 0,0067 \text{ H} = 1,43 \% \end{array}$$

0,3977 Grm. Substanz:

$$\begin{array}{l} 0,2605 \text{ Grm. CO}^2 = 0,0710 \text{ C} = 17,83 \% \\ 0,0513 \text{ » H}^2\text{O} = 0,0057 \text{ H} = 1,44 \% \end{array}$$

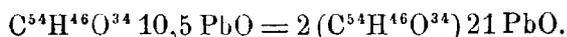
$$\begin{array}{l} \text{Mittel: C} = 18,07 \% \\ \text{H} = 1,43 \% \end{array}$$

Bleibestimmung.

$$\begin{array}{l} 0,2096 \text{ Grm. Substanz gaben } 0,1369 \text{ Grm. PbO} = 65,31 \% \\ 0,1769 \text{ » » » } 0,1152 \text{ » » } = 65,12 \% \end{array}$$

Mittel: 65,25% PbO.

Aus diesen Zahlen lässt sich folgende Formel berechnen:



berechnet:	gefunden:
C = 18,137 %	18,07 %
H = 1,288 %	1,43 %
PbO = 65,348 %	65,22 %
O = 15,227 %	15,28 %

§ 42. Analyse der Gerbsäure aus der 2ten Fraction. 0,3875 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz (Wasser-  
verlust 7,02 %) gaben:

0,7370 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2010$  C = 51,87 %  
0,1343 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0149$  H = 3,86 %

0,4967 Grm. Substanz:

0,9445 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2476$  C = 51,86 %  
0,1705 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,1890$  H = 3,82 %

Für Formel  $\text{C}^{\text{54}}\text{H}^{\text{48}}\text{O}^{\text{35}}$

	berechnet:
Mittel: C = 51,86 %	C = 51,592 %
H = 3,84 %	H = 3,822 %
O = 44,30 %	O = 44,586 %

Das Bleisalz der Gerbsäure aus der 2ten Fraction stellte in frisch gefälltem Zustande ein hellgelbes, nach dem Trocknen und Verreiben ein graues Pulver dar.

Analyse.

0,2816 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz (Wasser-  
verlust 4,30 %) gaben:

0,2290 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,0624$  C = 22,17 %  
0,0415 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0046$  H = 1,64 %

0,2470 Grm. Substanz:

0,2015 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,0549$  C = 22,24 %  
0,0363 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0040$  H = 1,63 %

Mittel:

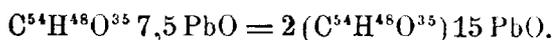
C = 22,20 %  
H = 1,63 %

Bleibestimmung.

0,2993 Grm. Substanz gaben 0,1730 Grm. PbO = 57,80 %  
0,2962 » » » 0,1704 » » = 57,52 %

Mittel: 57,66 % PbO.

Aus diesen Zahlen kann folgende Formel berechnet werden:



berechnet:	gefunden:
C = 22,167 %	22,22 %
H = 1,642 %	1,63 %
PbO = 57,035 %	57,66 %
O = 19,156 %	18,51 %

§ 43. Analyse der Gerbsäure aus der 3ten Fraction.  
0,3862 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz (Wasser-  
verlust 3,72%) gaben:

0,7280 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1985$  C = 51,41 %

0,1315 >  $\text{H}^2\text{O} = 0,0146$  H = 3,79 %

0,4060 Grm. Substanz:

0,7660 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2089$  C = 51,45 %

0,1410 >  $\text{H}^2\text{O} = 0,0157$  H = 3,86 %

Mittel: 1)

C = 51,43 %

H = 3,82 %

O = 44,75 %

§ 44. Obgleich die 3te Fraction die relativ grösste Menge an Gerbsäure ergab, so war dieselbe doch zu gering, um weitere Fractionen mit NaCl zu gestatten; ich versuchte daher durch fractionirte Bleifällungen mir darüber Gewissheit zu verschaffen, ob hier eine einzelne Gerbsäure oder noch ein Gemenge aus solchen vorliegt.

Ich löste zu diesem Zweck einen Theil der Gerbsäure in Alkohol, bestimmte zunächst in einer Probe der Lösung die zur Fällung der Gerbsäure nöthige Menge von Bleiacetat und fällte sodann kalt die Hälfte der Gerbsäure mit der berechneten Menge von Bleiacetat; nach dem Abfiltriren des Niederschlages wurde die noch gelöst vorhandene Gerbsäure in eine überschüssige Lösung von Bleiacetat gegossen. — Dadurch sollte, wenigstens zum Theil, jene Bedingung hergestellt werden, welche ich bei der Darstellung der Bleisalze beobachten wollte. —

Die Niederschläge wurden mit heissem Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

§ 45. Analyse des Bleisalzes der 1ten Fällung.

1) Wie in den folgenden §§ ersichtlich, stellt die Gerbsäure aus dieser Fraction ein Gemenge aus  $\text{C}^{54}\text{H}^{48}\text{O}^{35}$  und  $\text{C}^{54}\text{H}^{50}\text{O}^{36}$  dar.

0,3358 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz (Wasser-  
serverlust 6,3%) gaben:

0,3569 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,0973$  C = 28,98 %

0,0595 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0066$  H = 1,97 %

0,3182 Grm. Substanz:

0,3360 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,0916$  C = 28,79 %

0,0538 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0060$  H = 1,88 %

Mittel: C = 28,88

H = 1,92

Bleibestimmung.

0,1858 Grm. Substanz gaben 0,0825 Grm.  $\text{PbO} = 44,40$  %

0,2977 » » » 0,1324 » » = 44,47 %

Mittel: 44,44 %  $\text{PbO}$ .

Aus diesen Zahlen kann die Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{48}\text{O}^{35} 4,5 \text{ PbO} =$   
 $2(\text{C}^{54}\text{H}^{48}\text{O}^{35}) 9 \text{ PbO}$  berechnet werden.

berechnet:	gefunden:
C = 28,71 %	28,88 %
H = 2,13 %	1,92 %
$\text{PbO} = 44,34$ %	44,44 %
O = 24,82 %	24,76 %

§ 46. Analyse des Bleisalzes der 2ten Fällung.

0,2865 Grm. der bei 100° C. getrockneten Gerbsäure (Wasser-  
serverlust 5,80%) gaben:

0,2330 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,0635$  C = 22,18 %

0,0407 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0045$  H = 1,58 %

0,2419 Grm. Substanz:

0,2010 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,0548$  C = 22,66 %

0,0367 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0041$  H = 1,68 %

Mittel: C = 22,42 %

H = 1,63 %

Bleibestimmung.

0,2097 Grm. Substanz gaben 0,1177 Grm.  $\text{PbO} = 56,17$  %

0,2729 » » » 0,1544 » » = 56,57 %

Mittel: 56,37 %  $\text{PbO}$

Die Zahlen passen zu der Formel:  $\text{C}^{54}\text{H}^{50}\text{O}^{36} 7,5 \text{ PbO} =$   
 $2(\text{C}^{54}\text{H}^{50}\text{O}^{36}) 15 \text{ PbO}$ .

berechnet:	gefunden:
C = 22,031 %	22,42 %
H = 1,699 %	1,63 %
$\text{PbO} = 56,687$ %	56,37 %
O = 19,583 %	19,58 %

Wie aus den Zusammensetzungen dieser Bleisalze hervorgeht, stellt die Gerbsäure aus der 3ten Fraction jedenfalls ein Gemenge aus  $C^{54}H^{48}O^{35}$  und  $C^{54}H^{50}O^{36}$  dar.

§ 47. Die 1te Formel  $C^{54}H^{48}O^{35}$  verlangt:

$$C = 51,592\%$$

$$H = 3,822\%$$

$$O = 44,586\%$$

§ 48. Die 2te Formel  $C^{54}H^{50}O^{36}$  verlangt:

$$C = 50,864\%$$

$$H = 3,924\%$$

$$O = 45,212\%$$

Ziehen wir aus den Zahlen dieser beiden berechneten Gerbsäuren das Mittel, so kommen wir auf

$$C = 51,228 \quad H = 3,873 \quad O = 44,949$$

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit den für die Gerbsäure aus der 3ten Fraction gefundenen überein.

\* \* \*

### Ueber die Gerbsäuren der Divi-divi.

§ 49. Mit dem Namen Ellaggengerbsäure bezeichnet J. Löwe <sup>1)</sup> eine Substanz, die er sowohl aus der Divi-divi, <sup>2)</sup> als auch aus Myrobalanen <sup>3)</sup> dargestellt und untersucht hat. Er behauptet von dieser Gerbsäure, welcher er die Formel  $C^{14}H^{10}O^{10}$  beilegt, dass sie in nächster Beziehung zur Gallussäure oder Gallusgerbsäure stehe und dass sie ein Produkt der Einwirkung von Sauerstoff auf eine dieser beiden Verbindungen sei. Er denkt sie sich entstanden aus der Gallussäure durch Austritt von 2 Atom H in Form von  $H^2O$ , oder als oxydirte Galläpfelgerbsäure, entstanden durch directe Aufnahme von 1 Atom O zur Gallusgerbsäure. Ferner ist L. der Ansicht, dass diese Gerbsäure identisch sei mit der aus der Gallussäure mittelst Silberoxyd, kohlensaurem Silber und Arsensäure darstellbaren gerbenden Substanz, welche bekanntlich Schiff für eine Digallussäure erklärt hat.

1) Zeitschrift f. analytische Ch. 14 Jahrg. pag. 35 und 44.

2) So werden die Gliederhülsen eines in Südamerika wachsenden, zur Familie der Caesalpineae gehörigen Strauches, der *Caesalpinia coriaria* Willd. benannt.

3) Birnförmige Steinbeeren aus Ostindien kommender, zur Fam. der Combretaceae gehörigen *Terminalia*-Arten. Löwe scheint die von der *Terminalia Chebala* Willd. stammenden Myrobalanen benutzt zu haben.

Aus der Arbeit Löwe's geht ferner hervor, dass diese Gerbsäure in wässriger Lösung beim Erwärmen in zugschmolzenen Glasröhren nur Ellagsäure abspaltet.

Andere Angaben über die Gerbsäure der Divi-divi und der Myrobalanen sind von Stenhouse <sup>1)</sup> gemacht worden; er hat aus dem Myrobalanen- und Divi-divigerbstoff keine Gallussäure abspalten können, sondern eine schwarze Substanz von welcher ein Theil in Alkohol löslich, ein anderer Theil unlöslich war. St. nahm daher an, dass diese Gerbstoffe von der Gallusgerbsäure verschieden seien.

R. Hennig <sup>2)</sup> dagegen behauptet von der Myrobalanengerbsäure, dass sie identisch mit der Gallusgerbsäure sei, ja er empfiehlt sogar die Myrobalanen zur Darstellung von Tannin auszunutzen.

Die Arbeit von N. Günther <sup>3)</sup>, welche von Löwe nicht erwähnt worden ist, hat ergeben, dass die von ersterem aus den Myrobalanen und der Divi-divi dargestellten Gerbsäuren identisch sind und dass sie bei der Spaltung mit Säuren <sup>1)</sup> eine Gallussäure, welche vielleicht nur durch einen grösseren H-Gehalt von der gewöhnlichen Gallussäure abweicht, ferner <sup>2)</sup> eine schwarze pulverige Substanz — die von G. nicht erkannt ist, trotzdem seine Analyse, welche C = 55,79% und H = 2,81% ergeben hatte, auf Ellagsäure hätte schliessen lassen können — und endlich <sup>3)</sup> Zucker liefert. Im Graham-Otto <sup>4)</sup> findet sich eine Angabe, nach welcher die Gerbsäure der Divi-divi zu der Brenzcatechin liefernden Gerbsäure gehöre.

Das wären somit die wesentlichsten Angaben, die bisher in der Litteratur über diesen Gegenstand gemacht worden sind.

Ich will hier gleich vorausschicken, dass, obwohl ich 3 mal zu je 5 Kilo Divi-divi, von verschiedenen Handlungshäusern bezogen, verarbeitet habe, ich dennoch nicht eine

1) Philosophical Magazine. 1843. Band XXII, pag. 417 und Band XXII, pag. 33.

2) Pharmaceutische Centralhalle. Jahrg. 1869. pag. 370.

3) Beiträge zur Kenntniss der im Sumach, in den Myrobalanen und in der Divi-divi vorkommenden Gerbsäuren. Dissert. Dorpat. 1871.

4) Organische Chemie Bd. III. pag. 135.

Gerbsäure von der Zusammensetzung der Ellaggengerbsäure Löwe's erhalten konnte.

Da ich auch einige der hierbei erhaltenen Nebenprodukte, die in nahen Beziehungen zu den Gerbsäuren stehen, berücksichtigt habe, so will ich die von mir befolgte Methode vollständig wiedergeben.

§ 50. 5 Kilo der zerkleinerten Hülsen (№ 12) wurden 2 mal mit 95° Tr. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt. Von den vereinigten filtrirten Auszügen wurde der grösste Theil des Alkohol im Wasserbade bei Luftverdünnung abgezogen. In dem syrupdicken Rückstande waren mikroskopische tafelförmige und schleifsteinförmige Krystalle bemerkbar und diese konnten mittelst eines Saugfilters von der Flüssigkeit getrennt werden. Nach dem Auswaschen des Krystallbreies, zuerst mit heissem Alkohol, dann mit Aether, hinterblieb eine hellbraune Masse, die mit der Ellagsäure in den Reactionen übereinstimmte.

Ganz auf dieselbe Art konnte, wie wir gesehen haben, aus der *Nymphaea alba* eine hellstrohgelbe Ellagsäure gewonnen werden, die sich von der gewöhnlichen durch geringen Mehrgehalt an H unterschied.

§ 51. Die hellbraune Farbe der aus *Divi-divi* gewonnenen Ellagsäure macht aber auf eine Verunreinigung aufmerksam. Um ein zur Elementaranalyse reines Präparat zu erhalten, löste ich die Ellagsäure in einem mit der nöthigen Menge verdünnter Natronlauge ganz angefüllten und luftdicht schliessenden Gefässe. Nach dem Absetzenlassen der Verunreinigungen wurde die klare safrangelbe Lösung mittelst eines mit Wasser gefüllten Heber's abgehoben und sogleich ein kräftiger Strom von  $\text{CO}^2$  hineingeleitet, wobei sich ein goldgelber Niederschlag von saurem (?) ellagsaurem Natron ausschied, der, abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet, eine gelbe papierähnlich verfilzte Masse darstellte.

Zur weiteren Reinigung dieses Salzes wurde es in fast kochendem Wasser gelöst und der Krystallisation überlassen; ein Theil des Salzes schied sich gleich beim Erkalten der Lösung aus, ein anderer Theil erst im Laufe von mehreren Tagen. Das gesammelte und mit kaltem Wasser ausgewaschene Salz wurde dann in heissem Wasser gelöst, mit verdünnter

HCl zerlegt und die ausgeschiedene Ellagsäure gut ausgewaschen und getrocknet.

Sie stellte ein blass grünlichgelbes Pulver dar, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, aus durchsichtigen, seidenglänzenden gekrümmten Nadeln bestand.

Hierbei will ich bemerken, dass es möglich war die Ellagsäure in verschiedenen Formen krystallisirt zu erhalten, je nachdem die Lösung des Natronsalzes verdünnter oder concentrirter und die Temperatur bei der Zerlegung eine höhere oder niedrigere war. Man erhielt dann ausser der schon erwähnten Form noch in S förmig gekrümmten Nadeln, ferner in quadratischen Tafeln und spitzen Doppelpyramiden krystallisirende Ellagsäure.

0,2275 Grm. der bei 125° C. getrockneten Substanz (Wasserverlust 11,11 %) gaben bei der Analyse:

$$0,4625 \text{ Grm. CO}^2 = 0,1261 \text{ C} = 55,44 \%$$

$$0,0458 \text{ » H}^2\text{O} = 0,0051 \text{ H} = 2,24 \%$$

Diese Zusammensetzung stimmt mit der Formel  $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^8$  überein.

Merkwürdig bleibt aber, dass diese Ellagsäure schon bei 125° C. ihr Krystallwasser abgegeben hatte, während sonst von der Ellagsäure behauptet wird, dass sie erst bei 200° C. krystallwasserfrei erhalten werden könne.

§ 52. Der von der unreinen Ellagsäure abfiltrirte syrupdicke Rückstand wurde darauf mit ungefähr dem 4-fachen Volum destillirten Wassers versetzt, der entstandene dunkelbraune Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit NaCl gesättigt. Von der dadurch zur Ausscheidung gelangten braunschwarzen Masse (A) wurde die dunkelbraune Flüssigkeit (B), welche, wegen der darin vorhandenen kleinen Mengen Alkohols, fast die ganze Menge der in Wasser löslichen Gerbsäure in Lösung hielt, abgegossen. Die braunschwarze Masse (A), welche im Wesentlichen aus einem phlobaphenartigen Körper bestand, wurde nicht weiter berücksichtigt.

§ 53. Die Flüssigkeit (B), welche die Gerbsäure gelöst enthielt, wurde mit Essigäther ausgeschüttelt. Nach Abziehen des letzteren im Wasserbade bei Luftverdünnung wurde der dickflüssige Rückstand im Vacuum neben  $\text{H}^2\text{SO}^4$  getrocknet.

Die erhaltene hellbraune Masse wurde in etwa 2,5 Liter destillirtem Wasser unter häufigem Umschütteln gelöst; die

dunkle klare Lösung trübte sich nach Zusatz des etwa 4-fachen Volumen Wassers unter Abscheidung hellbrauner voluminöser Flocken. Nachdem sich diese in der Kälte abgesetzt hatten, wurde die abgegossene klare Lösung mit NaCl bis zur Sättigung versetzt; die sogleich zur Ausscheidung gelangten hellbraunen Flocken ballten sich beim Schütteln der Flüssigkeit zusammen und stellten dann eine zähe braune Masse dar, von welcher die Flüssigkeit klar abgegossen werden konnte. Die braune Masse wurde nach dem Auswaschen mit gesättigter NaCl-Lösung mit kaltem Wasser behandelt, das aber nur einen Theil löste.

Der Rückstand, welcher aus einer fast schwarzen Substanz bestand, löste sich auch nur theilweise in heissem Wasser auf. (Rückstand C.)

Der in Lösung gegangene Theil schied sich beim Erkalten wieder zum grössten Theile aus, eine zähe plastische Masse bildend. (D.)

Der in kaltem Wasser gelöste Theil wurde aufs Neue mit NaCl bis zur Sättigung versetzt und die ausgeschiedene Gerbsäure wieder mit kaltem Wasser behandelt, letzteres löste auch hier nur zum Theil auf.

Der braune zähe Rückstand löste sich in heissem Wasser vollkommen auf, schied sich aber beim Erkalten zum Theil wieder aus. (E.)

Die in kaltem Wasser gelöste Gerbsäure wurde nochmals mit NaCl gefällt, es schied sich jetzt schon eine hellere Masse aus, die sich auch nur theilweise in kaltem Wasser löste. (Rückstand F.)

Nach abermaligem Fällen des in kaltes Wasser übergegangenen Theiles mit NaCl wurde der Niederschlag mit einer 13% tigen NaCl-Lösung behandelt, welche ihn nur zum Theil löste (Rückstand G.)

§ 54. Nach dem Ausschütteln dieser Lösung mit Essigäther, Abziehen des letzteren im Wasserbade, Aufnehmen des Rückstandes in wenig Wasser, mehrmaligem Ausschütteln dieser Lösung mit Aethyлаether, Abheben des letzteren und Entfernen des in der wässrigen Auflösung gelösten Aethers bei niedriger Temperatur, Abdampfen der Flüssigkeit im Vacuum neben  $H^2SO^4$  und Pulverisiren des Rückstandes hinterblieb die Gerbsäure — an Gewicht etwa 5 Grm. betragend — als ein

hellgelbes Pulver, welches sich in Wasser und 13%tiger NaCl-Lösung klar löste. Von den übrigen Eigenschaften dieser Gerbsäure ist zu erwähnen, dass concentrirte  $H^2SO^4$  sie mit einer prachtvoll kirschrothen Farbe löste, die beim Stehen an der Luft, rascher aber auf Zusatz von Kalilauge in eine blauviolette übergang. Zusatz von Wasser fällte aus einer solchen Lösung ein dunkelviolettes Pulver.

Eine wässrige Lösung der Gerbsäure fällte Leim, Brechweinstein, Alkaloide; (eine Ausnahme macht Morphinum) ferner wurden Eisensalze — blauschwarz, Kupferacetat — hellbraun, Kupfersulfat — hellgrün, Bleiacetat — hellgelb gefällt; wurde die wässrige Lösung mit Cyankalium versetzt, so nahm die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an, die beim Schütteln grün wurde, beim Stehen ging dieselbe in rothbraun über, bei abermaligem Schütteln wieder in grün.

## Analyse.

0,2712 Grm. der bei  $100^\circ C.$  getrockneten Substanz (Wasserverlust 3,52%) gaben:

0,5101 Grm.  $CO^2 = 0,1391 C = 51,29 \%$   
 0,0890 »  $H^2O = 0,0099 H = 3,65 \%$

0,5287 Grm. Substanz:

0,9978 Grm.  $CO^2 = 0,2721 C = 51,47 \%$   
 0,1720 »  $H^2O = 0,0191 H = 3,62 \%$

Für Formel  $C^{54}H^{46}O^{36}$   
 berechnet:

Mittel: C = 51,38 %	C = 51,024
H = 3,63 %	H = 3,622
O = 44,99 %	O = 45,354

Löwe hatte bei seiner Gerbsäure, welche er theils mehrere Wochen neben  $H^2SO^4$ , theils nahe bei  $100^\circ C.$  getrocknet, C = 49,698 % H = 3,156 % erhalten.

§ 55. Um zu erfahren, ob nicht etwa das Trocknen der Gerbsäure bei  $100^\circ C.$  zersetzend auf dieselbe eingewirkt habe und dadurch diese Differenz in den Analysen zu erklären sei, wurde ein anderer Theil der Gerbsäure etwa 3 Wochen lang im Exsiccator über  $H^2SO^4$  und Kalk getrocknet und dann analysirt.

0,1810 Grm. Substanz gaben:

0,3318 Grm.  $CO^2 = 0,0905 C = 49,66 \%$   
 0,0635 «  $H^2O = 0,0071 H = 3,91 \%$

Aus dieser Zusammensetzung kann die Formel  $C^{54}H^{50}O^{38}$  abgeleitet werden.

berechnet:	gefunden:
C = 49,617 %	49,66 %
H = 3,829 %	3,91 %
O = 46,554 %	46,43 %

Wie ersichtlich, unterscheidet sie sich von der bei 100° C. getrockneten Gerbsäure nur durch ein Plus von 2 HO<sup>2</sup>.



Sie müsste demnach bei 100° C. 2,76% H<sup>2</sup>O verlieren, in der That wurde 2,80% abgegeben.

0,8845 Grm. der über H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> getrockneten Substanz verloren bei 100° C. 0,0248 Grm. = 2,80%. Eine Analyse, die ich noch mit dieser bei 100° C. getrockneten Substanz vornahm, führte natürlich zu den früher gefundenen Zahlen.

0,8350 Grm. Substanz gaben:

0,8350 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,2277 C = 51,40%

0,1460 « H<sup>2</sup>O = 0,0162 H = 3,67%

Das Trocknen bei 100° hatte somit nur die Abgabe von 2 H<sup>2</sup>O zur Folge. Ob wir es in diesem Falle mit Constitutionswasser zu thun haben, wage ich nicht zu entscheiden.

Da die verhältnissmässig geringe Ausbeute gar nicht der Erwartung entsprach, so blieb ferner zu untersuchen, ob sich aus den Rückständen (C—G), welche ja die Hauptmasse ausmachten und vorzugsweise auch aus Gerbsäuren bestanden, Präparate darstellen liessen, die zu der untersuchten Gerbsäure in irgend welchen Beziehungen stehen.

§ 56. Die mit F. und G. bezeichneten Rückstände wurden daher, nachdem das ihnen noch anhaftende NaCl mittelst Dialyse entfernt worden war, zusammen in kaltem Wasser verflüssigt und wieder mit NaCl ausgefällt. Nach dem Auflösen des Niederschlages in warmem Wasser, Ausschütteln dieser Lösung mit Essigäther, Abziehen des letzteren, wurde der Rückstand ebenso behandelt, wie es bei der schon untersuchten Gerbsäure angegeben ist.

Diese schliesslich in Form eines gelben Pulvers resultierende Gerbsäure war in Wasser klar, in 13%-tiger NaCl-Lösung dagegen unvollkommen löslich. In den Reactionen stimmte sie vollkommen mit der vorhergehenden Gerbsäure überein.

## Analyse.

0,3391 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz (Wasser-  
verlust 3,97 %) gaben:

0,6485 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,1768 C = 52,15 %

0,1163 » H<sup>2</sup>O = 0,0129 H = 3,81 %

0,3082 Grm. Substanz:

0,5879 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,1603 C = 52,02 %

0,1066 » H<sup>2</sup>O = 0,0119 H = 3,85 %

0,3496 Grm. Substanz:

0,6674 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,1820 C = 52,03 %

0,1198 » H<sup>2</sup>O = 0,0133 H = 3,81 %

Für Formel 2(C<sup>54</sup>H<sup>46</sup>O<sup>34</sup>)H<sup>2</sup>O

berechnet:

Mittel: C = 52,06 %

C = 51,965 %

H = 3,82 %

H = 3,769 %

O = 44,12 %

O = 44,266 %

Die Rückstände C. D. und E. habe ich noch nicht weiter berücksichtigen können.

Da ich die abweichend gefundene Zusammensetzung der sogenannten Ellaggengerbsäure Löwe's auf die in der Vorrede von mir angedeuteten Ursachen zurückführen zu können glaubte, so blieb noch zu untersuchen, ob sich nicht aus einer anderen, im Handel vorkommenden Divi-divi eine Gerbsäure isoliren lasse, welche die von Löwe angegebenen Eigenschaften und Zusammensetzung besitzt.

§ 57. Zu diesem Zweck wurden 5 Kilo einer sogenannten Curaçao Divi-divi (N<sup>o</sup> 11) nach der von Löwe angegebenen Methode verarbeitet.

Das Verfahren war im Wesentlichen dasselbe, wie bei der vorigen Darstellung, nur zog ich dieses Mal den Alkohol vollständiger vom Auszuge ab und verflüssigte den jetzt als dickes Extract zurückbleibenden Rückstand in etwa 2 Theilen Wassers. Nach dem Abfiltriren des unlöslich gebliebenen, hauptsächlich aus unreiner Ellagsäure bestehenden Rückstandes, wurde das Filtrat mit dem 4-fachen Volum Wasser versetzt, worauf sich der Niederschlag (A') abschied.

Dieser Niederschlag wurde nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit (B') zuerst gut mit Wasser ausgewaschen, darauf getrocknet und nach dem Behandeln mit absolutem Aether, welcher kleine Mengen eines gelben Farbstoffes und einer

gallussäureartigen Substanz extrahirte, in Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung mit viel Wasser versetzt, schied ein braunes Pulver aus, welches mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wurde.

§ 58. Die so erhaltene Substanz, ein zimmtfarbiges Pulver, dessen Farbe beim Liegen am direkten Sonnenlichte in eine kermesfarbige übergang, war in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslich in heissem Wasser.

Die heiss bereitete Lösung fällte Leim und Eisenchlorid, letzteres graublau. In verdünnter Natronlauge und ammoniakhaltigem Wasser war sie mit brauner Farbe löslich und daraus durch Säuren wieder fällbar. Nur aus einer concentrirten alkoholischen Lösung konnte sie durch Zusatz von viel Wasser gefällt und abfiltrirt werden; eine weniger concentrirte alkoholische Lösung trübte sich zwar etwas bei Wasserzusatz, die Trübung liess sich aber nicht durch Filtriren oder Absetzenlassen beseitigen. Die Lösung in ganz verdünntem Weingeist fällte Eisenchlorid fast schwarz, Bleiacetat — rehfarben, Brechweinstein — fahlgelb. Essigsäure löste die Substanz mit rothbrauner Farbe, Wasserzusatz fällte sie wieder. Concentrirte  $H^2SO^4$  löste sie intensiv purpurroth. Auch löste sie sich in einer heissen concentrirten Gerbsäurelösung; ein Theil schied sich beim Erkalten aus, ein anderer Theil erst bei Zusatz von viel Wasser. Beim Erhitzen verbrannte sie ohne Asche zu hinterlassen.

#### Analyse.

0,2406 Grm. der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz (Wasserverlust 9,42 %) gaben:

0,5352 Grm.  $CO^2 = 0,1459$  C = 60,66 %  
 0,0950 »  $H^2O = 0,0106$  H = 4,39 %

0,1947 Grm. Substanz:

0,4293 Grm.  $CO^2 = 0,1171$  C = 60,13 %  
 0,0773 »  $H^2O = 0,0086$  H = 4,42 %

Für Formel  $C^{54}H^{48}O^{24}$

berechnet:

Mittel: C = 60,39 %	C = 60,000 %
H = 4,40 %	H = 4,445 %
O = 35,21 %	O = 35,555 %

Diese Substanz tritt auch unter den Spaltungsproducten

der Divi-divi-Gerbsäure auf, ich will sie als Divi-divi-Phlobaphen bezeichnen.

In der procentischen Zusammensetzung und auch in den wesentlichsten Eigenschaften zeigt dieses Phlobaphen viel Uebereinstimmung mit den von andern Forschern untersuchten Spaltungsprodukten einiger Gerbsäuren.

So fanden beispielweise F. Rochleder und Kavalier <sup>1)</sup> für die durch Einwirkung von HCl aus Kastaniengerbsäure entstandenen rothen Produkte die Zusammensetzung C = 60,27% H = 4,60 O = 35,13. Fast gleich zusammengesetzt ist das auch von Stähelin und Hoffstetter <sup>2)</sup> aus der Gerbsäure der China flava dargestellte Chinarothe und das von Hlasiwetz <sup>3)</sup> aus der China nova gewonnen Chinovarothe; für das erstere wurde C = 59,4% H = 4,6%, für das letztere C 61,2% H 5,1% gefunden.

Rembold <sup>4)</sup> fand für sein, aus dem Tormentillgerbstoff abgespaltenes Tormentillrothe C 61,2% H 4,3%. Bemerkenswerth ist aber hier, dass auch der bei 120° getrocknete Gerbstoff fast gleiche Zusammensetzung haben soll. Aehnliche Beziehungen sollen auch zwischen der Kastaniengerbsäure und dem daraus abspaltbaren Kastanienrothe bestehen; die erstere ist gleichsam das Hydrat des letzteren und geht beim Erwärmen unter Abspaltung von H<sup>2</sup>O in das letztere, d. h. in das Anhydrid resp. Kastanienrothe <sup>5)</sup> über.

§ 59. Kommen wir jetzt zu der Flüssigkeit (B'), welche die Gerbsäure gelöst enthielt, zurück.

Nach dem Sättigen dieser Lösung mit NaCl schied sich der grösste Theil der Gerbsäure aus, dieser Umstand machte natürlich die Ausschüttelung der von der Gerbsäure abgegosenen Flüssigkeit mit Essigäther überflüssig. Die ausgeschiedene Gerbsäure wurde nun mit Wasser behandelt und mit dem in Lösung gegangenen Theile wurden dieselben Manipulationen vorgenommen, die ich schon bei der erstmaligen Darstellung angegeben.

Die schliesslich erhaltene Gerbsäure stimmte in den Ei-

1) Chemisches Centralblatt. 1867 pag. 519.

2) ibidem 1867 pag. 487. (im Auszuge).

3) Chemisches Centralblatt. 1867. pag. 488 (im Auszuge).

4) Annal. der Chem. und Pharm. 1868. Band 145, pag. 8.

5) Chemisches Centralblatt. 1867. pag. 517.

genschaften und auch in der Zusammensetzung mit der schon analysirten Gerbsäure fast überein.

§ 60. Analyse der bei 100° getrockneten Gerbs. (Wasserverlust 4,36%).

0,2838 Grm. Substanz gaben:

0,5312 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1449$  C = 51,04 %

0,0901 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0100$  H = 3,53 %

0,3107 Grm. Substanz:

0,5850 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1595$  C = 51,35 %

0,0991 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0110$  H = 3,55 %

Für Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{46}\text{O}^{36}$

berechnet:

Mittel: C = 51,19 %

C = 51,024 %

H = 3,54 %

H = 3,622 %

O = 45,27 %

O = 45,354 %

Ebenso wie das erste Mal erhielt ich auch jetzt ähnliche Rückstände, die ich dort mit C. D. E. F. G. bezeichnet hatte.

Die dieses Mal erhaltenen Rückstände C' D' E' F' G' wurden, — mit Ausnahme von C' — nachdem das anhängende NaCl mittelst Dialyse entfernt worden war, zusammen in warmem Wasser gelöst, aus dieser Lösung mittelst NaCl auf dieselbe Weise, wie bei den Nymphaeagerbsäuren angegeben, in 4 Fractionen gefällt und aus den einzelnen Fractionen die Gerbsäuren dargestellt.

Sie bildeten gelbe bis hellbraune Pulver.

Die aus der 1-ten und 2-ten Fraction dargestellten Gerbsäuren waren in kaltem Wasser trübe, in warmem klarlöslich; die aus der 3-ten und 4-ten Fraction waren in kaltem Wasser klar, in 13%-tiger NaCl-Lösung unvollkommen löslich. In den übrigen Reactionen zeigten sie wenig Unterschiede, so z. B. löste  $\text{H}^2\text{SO}^4$  die aus den ersten Fractionen erhaltenen Gerbsäuren mit noch intensiverer Kirschfarbe als die der übrigen; auch die Färbung der mit Bleiacetat erhaltenen Niederschläge waren bei den Gerbsäuren der ersten Fractionen dunkler gelb als bei den nachfolgenden.

§ 61. Analyse der Gerbsäure aus der 4-ten Fraction.

0,4817 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz (Wasserverlust 6,59 %) gaben:

0,9210 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2512$  C = 52,35 %

0,1558 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0174$  H = 3,60 %

0,7448 Grm. Substanz:

1,4240 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,3884$  C = 52,31 %

0,2440 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0272$  H = 3,64 %

Für Formel 2 ( $\text{C}^5\text{H}^{44}\text{O}^{34}$ )  $\text{H}^2\text{O}$

berechnet:

Mittel: C = 52,24 %                      C = 52,048 %

H = 3,61 %                                H = 3,614 %

O = 44,15 %                                O = 44,338 %

§ 62. Analyse der Gerbsäure aus der 3-ten Fraction.

0,3264 Grm. der bei  $100^\circ$  getrockneten Sbstz. gaben:

0,6449 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1759$  C = 53,88 %

0,1147 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0128$  H = 3,91 %

0,3564 Grm. Substanz:

0,6990 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1906$  C = 53,50 %

0,1276 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0142$  H = 3,98 %

Für Formel  $\text{C}^5\text{H}^{46}\text{O}^{32}$

berechnet:

Mittel: C = 53,69 %                      C = 53,731 %

H = 3,94 %                                H = 3,814 %

O = 42,37 %                                O = 42,455 %

§ 63. Analyse der Gerbsäure aus der 2-ten Fraction.

0,4222 Grm. der bei  $100^\circ\text{C}$ . getrockneten Sbstz. gaben:

0,8447 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2304$  C = 54,56 %

0,1505 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0167$  H = 3,97 %

0,3769 Grm. Substanz:

0,7557 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2061$  C = 54,68 %

0,1325 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0147$  H = 3,92 %

Für Formel 2 ( $\text{C}^5\text{H}^{46}\text{O}^{30}$ )  $\text{H}^2\text{O}$

berechnet:

Mittel: C = 54,62 %                      C = 54,776 %

H = 3,94 %                                H = 3,973 %

O = 41,44 %                                O = 41,251 %

§ 64. Analyse der Gerbsäure aus der 1-ten Fraction.

0,2981 Grm. der bei  $100^\circ\text{C}$ . getrockneten Sbstz. gaben:

0,6062 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1651$  C = 55,38 %

0,1115 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0124$  H = 4,19 %

0,2573 Grm. Substanz:

0,5197 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1417$  C = 55,08 %

0,0944 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0105$  H = 4,08 %

Für Formel 2 ( $C^{54}H^{48}O^{29}$ )  $H^2O$ 

	berechnet:
Mittel: C = 55,23 %	C = 55,432 %
H = 4,13 %	H = 4,191 %
O = 40,64 %	O = 40,377 %

§ 65. Bei der Prüfung einer 3-ten Sorte Divi-divi (№ 13.) wandte ich die bei *Nymphaea alba* in § 19. beschriebene Darstellungsmethode an, hauptsächlich um zu erfahren, ob das gleiche Fractionsverfahren analoge Resultate ergeben würde.

Das aus 5 Kilo bereitete Trockenextract wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat so lange mit Wasser versetzt, bis eine abfiltrirte Probe auf weiteren Zusatz von Wasser sich nicht mehr trübte.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit betrug 4900 C. C.; eine gleiche Menge Wasser würde 1721 Grm. NaCl zur Sättigung bedürfen.

Nachdem von dieser berechneten Menge NaCl 281 Grm. zur Flüssigkeit hinzugesetzt und der dadurch entstandene Niederschlag abfiltrirt worden, theilte ich die übrigen 1440 Grm. NaCl in 5 gleiche Theile und benutzte diese zu den einzelnen Fractionen.

Die weiter nach der angegebenen Methode erhaltenen Gerbsäuren zeigten folgende Eigenschaften:

Mit Ausnahme der Gerbsäure aus der 1-ten Fraction waren alle in kaltem Wasser klar löslich, die aus der 4-ten und 5-ten Fraction ausserdem auch in 13%-tiger NaCl-Lösung.

Die Färbung sowohl als auch die übrigen Reactionen stimmten mit denen der vorherbeschriebenen Divi-divi-Gerbsäuren überein.

Die Bleisalze, die ich jetzt aus den Gerbsäuren dieser Fractionen dargestellt, zeigten in frischgefälltem Zustande eine mehr oder weniger hellgelbe Farbe, im getrockneten Zustande eine mehr oder weniger hellgraue Farbe.

§ 66 Analyse der Gerbsäure aus der 5-ten Fraction.  
0,4560 Grm. der bei 100° C. getrockneten Sbstz. gaben:

0,8553 Grm.  $CO^2$  = 0,2333 C = 51,15 %

0,1479 „  $H^2O$  = 0,0165 H = 3,61 %

0,3283 Grm. Sbstz. gaben:

0,6202 Grm.  $CO^2$  = 0,1691 C = 51,52 %

0,1082 „  $H^2O$  = 0,0120 H = 3,67 %

Für Formel  $C^{54}H^{46}O^{36}$ 

berechnet:

Mittel: C = 51,33 %	C = 51,024 %
H = 3,64 %	H = 3,622 %
O = 45,03 %	O = 45,354 %

Analyse des Bleisalzes der Gerbsäure aus der 5-ten Fraction.

0,3298 Grm. der bei  $100^{\circ}C$ . getrockneten Substanz (Wasser-  
verlust 4,62%) gaben:

0,2197 Grm. $CO^2 = 0,0599$	C = 18,17 %
0,0349 » $H^2O = 0,0039$	H = 1,18 %

Bleibestimmung.

0,4434 Grm. Substanz gaben	0,2892 Grm. $PbO = 65,22\%$
0,6805 » » »	0,4431 » » = 65,11 %

Mittel: 65,16 %  $PbO$ .Diese Zusammensetzung entspricht befriedigend dem Aus-  
drucke. $C^{54}H^{46}O^{36}$  10,5  $PbO = 2 (C^{54}H^{46}O^{36})$  21  $PbO$ .

berechnet:	gefunden:
C = 17,977 %	18,17 %
H = 1,276 %	1,18 %
$PbO = 64,768\%$	65,16 %
O = 15,979 %	15,49 %

§ 67. Analyse der Gerbsäure aus der 4-ten Fraction.

0,3705 Grm. der bei  $100^{\circ}C$ . getrockneten Sbstz. gaben:

0,7105 Grm. $CO^2 = 0,1938$	C = 52,30 %
0,1216 » $H^2O = 0,0135$	H = 3,65 %

0,4333 Grm. Substanz:

0,8305 Grm. $CO^2 = 0,2265$	C = 52,06 %
0,1420 » $H^2O = 0,0159$	H = 3,67 %

Für Formel  $2 (C^{54}H^{44}O^{34}) H^2O$ 

berechnet:

Mittel: C = 52,18 %	C = 52,048 %
H = 3,66 %	H = 3,614 %
O = 44,16 %	O = 44,338 %

Analyse des Bleisalzes der Gerbsäure aus der 4-ten Fra-  
ction:0,5398 Grm. der bei  $100^{\circ}C$ . getrockneten Sbstz. ( $H^2O$   
Verlust 5,08%) gaben:

0,3798 Grm. $CO^2 = 0,1036$	C = 19,19 %
0,0624 » $H^2O = 0,0069$	H = 1,29 %

0,6403 Grm. Substanz:

0,4507 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1229$  C = 19,19 %

0,0735 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0082$  H = 1,28 %

Mittel: C = 19,19 %

H = 1,28 %

Bleibestimmung.

0,3820 Grm. Substanz gaben 0,2448 Grm.  $\text{PbO} = 64,08$  %

0,4718 » » » 0,3002 » » = 63,63 %

Mittel: 63,85 %  $\text{PbO}$ .

Für Formel  $2(\text{C}^5\text{H}^{44}\text{O}^{34})\text{H}^2\text{O} \cdot 20 \text{PbO}$

berechnet:

C = 18,682 %

H = 1,297 %

$\text{PbO} = 64,106$  %

O = 15,915 %

gefunden:

19,19 %

1,28 %

63,85 %

15,68 %

§ 68. Analyse der Gerbsäure aus der 3-ten Fraction.

0,5360 Grm. der bei  $100^\circ$  C. getrockneter Substanz gaben:

1,0312 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2812$  C = 52,47 %

0,1795 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0200$  H = 3,73 %

0,4905 Grm. Substanz:

0,9473 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2583$  C = 52,63 %

0,1672 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0186$  H = 3,79 %

Für Formel  $2(\text{C}^5\text{H}^{44}\text{O}^{33})\text{H}^2\text{O}$

berechnet:

Mittel: C = 52,55 %

H = 3,76 %

O = 43,69 %

C = 52,769 %

H = 3,664 %

O = 43,567 %

Analyse des Bleisalzes aus der Gerbsäure der 3-ten. Fraction.

0,4626 Grm. der bei  $100^\circ$  C. getrockneten Substanz (Waserverlust 5,43 %) gaben:

0,3408 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,0929$  C = 20,09 %

0,0557 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0062$  H = 1,34 %

0,3005 Grm. Substanz:

0,2221 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,0606$  C = 20,15 %

0,0363 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0404$  H = 1,34 %

Mittel: C = 20,12 %

H = 1,34 %

Bleibestimmung.

0,1933 Grm. Substanz gaben 0,1205 Grm.  $\text{PbO} = 62,34$  %

0,3504 » » » 0,2182 » » = 62,27 %

Mittel: 62,30% PbO.

Für Formel 2 (C<sup>54</sup>H<sup>44</sup>O<sup>33</sup>) H<sup>2</sup>O. 18 PbO

berechnet:	gefunden:
C = 20,067 %	20,12 %
H = 1,394 %	1,34 %
PbO = 61,971 %	62,30 %
O = 16,568 %	16,24 %

§ 69. Analyse der Gerbsäure aus der 2-ten Fraction.

0,4171 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben:

0,8116 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,2213 C = 53,05 %

0,1398 » H<sup>2</sup>O = 0,0156 H = 3,73 %

0,4011 Grm. Substanz:

0,7822 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,2133 C = 53,18 %

0,1361 » H<sup>2</sup>O = 0,0151 H = 3,77 %

Für Formel C<sup>54</sup>H<sup>44</sup>O<sup>33</sup>

berechnet:

Mittel: C = 53,11 % C = 53,115 %

H = 3,75 % H = 3,607 %

O = 43,14 % O = 43,278 %

Analyse des Bleisalzes aus der Gerbs. der 2-ten Fraction.

0,5968 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz (Wasser-  
verlust 4,96 %) gaben:

0,4494 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,1226 C = 20,53 %

0,0719 » H<sup>2</sup>O = 0,0080 H = 1,34 %

0,4390 Grm. Substanz:

0,3287 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,0896 C = 20,42 %

0,0525 » H<sup>2</sup>O = 0,0058 H = 1,33 %

Mittel:

C = 20,47 %

H = 1,33 %

Bleibestimmung.

0,3949 Grm. Substanz gaben 0,2424 Grm. PbO = 61,38 %

0,4007 » » » 0,2475 » » = 61,76 %

Mittel: 61,57% PbO.

Für Formel C<sup>54</sup>H<sup>44</sup>O<sup>33</sup> 9 PbO

berechnet:	gefunden:
C = 20,117 %	20,47 %
H = 1,366 %	1,33 %
PbO = 62,125 %	61,57 %
O = 16,392 %	16,63 %

§ 70. Analyse der Gerbsäure aus der 1-ten Fraction.  
0,5815 Grm. der bei 100° C. getrockneten Sbstz. gaben:

1,1628 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,3171 C = 54,54 %

0,2015 » H<sup>2</sup>O = 0,0224 H = 3,86 %

0,4641 Grm. Substanz:

0,9294 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,2535 C = 54,61 %

0,1619 » H<sup>2</sup>O = 0,0180 H = 3,89 %

Für Formel C<sup>54</sup>H<sup>44</sup>O<sup>31</sup>

berechnet:

Mittel: C = 54,57 %

C = 54,545 %

H = 3,87 %

H = 3,704 %

O = 41,56 %

O = 41,751 %

Analyse des Bleisalzes der Gerbsäure aus der 1-ten Fraction.

0,3722 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz (Wasser-  
verlust 4,67 %) gaben:

0,2923 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,0797 C = 21,42 %

0,0448 » H<sup>2</sup>O = 0,0049 H = 1,34 %

0,5458 Grm. Substanz:

0,4304 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,1174 C = 21,51 %

0,0655 » H<sup>2</sup>O = 0,0073 H = 1,34 %

Mittel:

C = 21,46 %

H = 1,34 %

Bleibestimmung.

0,3050 Grm. Substanz gaben 0,1855 Grm. PbO = 60,82 %

0,3411 » » » 0,2075 » » = 60,83 %

Mittel: 60,82 % PbO.

Für Formel 2 (C<sup>54</sup>H<sup>44</sup>O<sup>31</sup>) 17 PbO

berechnet:

gefunden:

C = 21,053

21,46 %

H = 1,429

1,34 %

PbO = 61,404

60,82 %

O = 16,114

16,38 %

§ 71. Bei der Spaltung mit verdünnter H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> (1,5%) ga-  
ben alle Divi-divi-Gerbsäuren Ellagsäure und Gallussäure.

Letztere Säure, die ich ebenso isolirt und gereinigt hatte,  
wie ich es bei der aus der Nymphaea erhaltenen Gallussäure an-  
gegeben habe (§ 37.) gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,3241 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz (Was-  
serverlust 9,83%) gaben:

0,5925 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1616 \text{ C} = 49,85\%$   
 0,1060 „  $\text{H}^2\text{O} = 0,0118 \text{ H} = 3,64\%$

### Ueber die Gerbsäuren aus *Punica Granatum*.

§ 72. Fast alle Theile des Granatbaumes gehören zu den ältesten Arzneimitteln Asiens und der Mittelmeerzone; auch wussten es schon die Alten, dass die Abkochungen der Rinden etc., mit Eisenvitriol versetzt, sich schwarz färben. Sie hatten somit, obgleich ohne weitere Kenntniss des Stoffes, der diese charakteristische Reaction hervorrief, doch schon das Vorhandensein der uns gegenwärtig als Gerbsäure bekannten Substanz dargethan.

Erst in neuerer Zeit, nach der Entdeckung der Gallusgerbsäure in den Galläpfeln von Devreux und Seguin, wurde von Mitouart <sup>1)</sup> und Latour de Trie <sup>2)</sup> bei einer chemischen Untersuchung der Bestandtheile der Granatwurzelrinde auf den grossen Gehalt derselben an Gerbsäure und Gallussäure aufmerksam gemacht. Wackenroder <sup>3)</sup> fand den Gerbsäuregehalt der Wurzelrinde zu 21,92%, er konnte aber neben derselben nur Spuren von Gallussäure constatiren. Stenhouse <sup>4)</sup> sagt von dem Gerbstoff der Granatäpfelrinde, dass derselbe ihm beim Kochen mit  $\text{H}^2\text{SO}^4$  keine Gallussäure, sondern Zucker und eine rothbraune in Alkohol schwerlösliche Substanz gegeben habe.

Erst Rembold <sup>5)</sup>, der sich eingehender mit diesem Gegenstande beschäftigte, hat uns über die Natur dieser Gerbsäure einigermassen aufgeklärt. Er untersuchte die Granatwurzelrinde und glaubt in derselben ausser einer gewissen Menge Tannin noch eine eigenthümliche Gerbsäure annehmen zu müssen. R. fällte die wässrige Abkochung der Wurzelrinde partiell mit Bleiacetat und sammelte 2 Partien des Niederschlages a. und b. Die durch Zersetzung mit  $\text{H}^2\text{S}$  gewonnene Flüssigkeit

1) Journal de Pharmacie. Juillet 1824.

2) Geiger und Liebig's Annalen der Chemie und Pharm. Band II. pag. 297 Band XXIV. pag. 321.

3) ibidem Band II. pag. 303. und Geigers Handbuch der Pharm. B. II. pag. 1047.

4) Jahresbericht der Chemie im Auszuge Band XIV. pag. 384.

5) Sitzungsbericht der Wien. Acad. B. 55 Stzg. v. 11ten April 1867. siehe auch Chemisch. Centralbl. 1867 pag. 473; auch Liebig's Annal. der Ch. und Pharm. Band 143. pag. 285; im Ausz. Jahresber. der Chem. 1867. pag. 485.

A. gab beim Kochen mit verdünnter  $\text{H}^2\text{SO}^4$  Gallussäure und Ellagsäure; aus der Gegenwart der Gallussäure schliesst er auf Tannin, ohne weitere Beweise dafür zu haben.

Die auf gleiche Weise aus dem Niederschlage b gewonnene Flüssigkeit B. wurde nochmals mit Bleiacetat partiell gefällt, die erste Partie des Niederschlages entfernt, der Rest desselben wieder mit  $\text{H}^2\text{S}$  zersetzt und die erhaltene Flüssigkeit bei gelinder Wärme verdunstet.

Die Granatgerbsäure hinterblieb dann als eine bräunlichgelbe, amorphe, zu einem grünlichgelben Pulver zerreibliche Masse von adstringirendem Geschmacke. R. beschreibt diese Gerbsäure als unlöslich in Alkohol und Aether.

Bei der Zersetzung der Gerbsäure mit  $\text{H}^2\text{SO}^4$  erhielt er Zucker und Ellagsäure, für die letztere fand er die Zusammensetzung  $\text{C} = 55,3\%$   $\text{H} = 2,3\%$ .

Die bei  $125^\circ$  getrocknete Gerbsäure gab ihm bei der Analyse  $\text{C} = 51,8\%$   $\text{H} = 3,3\%$ , er berechnete daraus die Formel  $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}^{13}$ ; für das Bleisalz <sup>1)</sup> fand er  $\text{C} = 36,1\%$   $\text{H} = 1,8\%$   $\text{Pb} = 30,2$ , aus welchem er die Formel zu  $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{PbO}^{13}$  berechnete. Ich selbst habe folgende Versuche ausgeführt:

#### a) Ueber die Gerbsäuren der Granatfruchtschalen.

§ 73. 2,3 Kilo der zerkleinerten Fruchtschalen (№ 17) wurden 10 Tage lang mit  $95^\circ$  Tr. Alkohol macerirt. Der von dem alkoholischen Auszuge (A) abgepresste Rückstand wurde ein paar Stunden mit Wasser digerirt; der wässrige Auszug sodann mit dem gleichen Volumen Alkohols versetzt, gestand zu einer Gallerte. Mittelst des Saugfilters konnte das Flüssige von den pectinartigen Substanzen getrennt werden. Aus dieser Lösung wurde die Gerbsäure in 2 Fractionen mit Bleiacetat ausgefällt.

Die Niederschläge wurden nach dem Auswaschen mit Wasser mit  $\text{H}^2\text{S}$  zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirten Lösungen wurden, nachdem sie vom  $\text{H}^2\text{S}$  mittelst  $\text{CO}^2$  befreit worden waren, mit Essigäther ausgeschüttelt. Nach Abziehen des Essigäthers wurden die Rückstände im Vacuum neben  $\text{H}^2\text{SO}^4$  getrocknet und dann verrieben.

Sie stellten hellgraue in Wasser klar lösliche Pulver dar,

1) Dargestellt in wässriger Lösung, das gefällte Salz mit kaltem Wasser ausgewaschen, welches getrocknet eine grünliche Farbe annahm.

die aus der 2ten Fällung erhaltene Säure löste sich auch in 13%tiger NaCl-Lösung. In den übrigen Reactionen stimmen sie mit den weiter zu besprechenden Gerbsäuren überein. Die Ausbeute war eine sehr geringe, da fast die ganze Menge der Gerbsäure, schon vor der Behandlung der Granatäpfelschalen mit Wasser, von Alkohol aufgenommen ist; das musste mich um so mehr befremden, weil von der Granatgerbsäure behauptet wurde, dass sie in Alkohol unlöslich sei.

§ 74. Analyse der Gerbsäure aus der 1-ten Fällung.

0,1656 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz (Wasser-  
serverlust 10,22 %) gaben:

0,3192 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,0871$  C = 52,57 %  
0,0556 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0062$  H = 3,73 %

Für Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{46}\text{O}^{34}$

berechnet:

C = 52,258 %

H = 3,871 %

O = 43,871 %

§ 75. Analyse der Gerbsäure aus der 2-ten Fällung.

0,1975 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz (Wasser-  
serverlust 9,54 %) gaben:

0,3687 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1006$  C = 50,91 %  
0,0733 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0082$  H = 4,13 %

Für Formel:  $\text{C}^{54}\text{H}^{52}\text{O}^{36}$

berechnet:

C = 50,784 %

H = 4,075 %

O = 45,141 %

§ 76. Ich komme jetzt zu der Besprechung des alkoholischen Auszuges (A) der Granatäpfelschalen zurück.

Der nach dem Abziehen des Alkohols erhaltene Rückstand wurde nach dem Trocknen über  $\text{H}^2\text{SO}^4$  und Kalk mit  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser behandelt, welches ihn bis auf den Rückstand (a) löste.

Nach dem Abfiltriren der Lösung (b) wurde der Rückstand (a) zuerst mit heissem Alkohol, dann mit Aether gewaschen.

Es hinterblieb eine hellgelbe Masse, die in den Reactionen sich als Ellagsäure erwies; die Elementaranalyse jedoch spricht hier ebenso, wie bei der aus der *Nymphaea alba* auf gleiche Weise gewonnenen Substanz, mehr für eine Hydro-Ellagsäure.

0,2633 Grm. der bei 125° C. getrockneten Substanz (Wasser-  
serverlust 11,21 %) gaben:

0,5375 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1466$  C = 55,67 %

0,0595 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0066$  H = 2,51 %

Für Formel  $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^8$

berechnet:

C = 55,263 %

H = 2,631 %

O = 42,106 %

Die Flüssigkeit (b) wurde mit soviel Wasser versetzt, bis eine abfiltrirte Probe sich auf weiteren Wasserzusatz nicht mehr trübte.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung betrug 1730 C. C.; nach Sättigen derselben mit NaCl schied sich — trotzdem in der Flüssigkeit kein Alkohol vorhanden war — verhältnissmässig sehr wenig einer pulverigen braunen Masse aus, die mit kaltem Wasser behandelt, sich nur wenig löste.

Die filtrirte Lösung wurde mit Essigäther ausgeschüttelt. Der nach dem Abziehen des Essigäthers zurückbleibende Rückstand wurde in Wasser gelöst. Nach dem Ausschütteln dieser Lösung mit Aethyläther und Entfernen des letzteren wurde die wässrige Flüssigkeit im Vacuum neben  $\text{H}^2\text{SO}^4$  eingetrocknet.

Diese Gerbsäure löste sich klar in kaltem Wasser, unvollkommen in 13 %iger NaCl-Lösung. Die wässrige Lösung fällt Leim; ferner wurden durch sie gefällt Kupfersulfat — sogleich hellgelbgrün, Brechweinstein — hellgelb, Kupferacetat — rothbraun, salpetersaures Quecksilberoxydul — hellgelb, Eisensalze — blauschwarz, Kalkwasser — hellgelb, dann schmutzig grün, beim Schütteln intensiv grün, im Ueberschuss rothbraun, Bleiacetat — gelb, vanadinsaures Ammon bewirkte eine schön blaugrüne Färbung, welche auf Zusatz von Soda hellbraun wurde. Silberlösung wurde erst beim Stehen, rascher aber beim Erwärmen reducirt.  $\text{H}^2\text{SO}^4$  löste die Gerbsäure dunkelgelb. Wird die wässrige Lösung mit Cyankalium anhaltend geschüttelt; so erhält man eine johannisbeerrothe Lösung, die beim Stehen wieder heller wird.

§ 77.

Analyse.

0,1991 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben:

0,3791 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1034$  C = 51,98 %

0,0622 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0069$  H = 3,48 %

0,1748 Grm. Substanz:  
 0,3328 Grm.  $\text{CO}_2 = 0,0908 \text{ C} = 51,92 \%$   
 0,0540 „  $\text{H}_2\text{O} = 0,0060 \text{ H} = 3,44 \%$

Für Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{42}\text{O}^{35}$

berechnet:

Mittel: C = 51,95 %	C = 51,84 %
H = 3,46 %	H = 3,36 %
O = 44,59 %	O = 44,80 %

§ 78. Die Flüssigkeit, aus welcher das durch NaCl Gefällte entfernt war, wurde mit Essigäther ausgeschüttelt; die ersten Ausschüttelungen hinterliessen beim Verdunsten des Essigäthers hellbraune bis dunkelgelbe Gerbsäuren, die, in Wasser gelöst, wieder durch NaCl ausgeschieden werden konnten.

Die Gerbsäure der späteren Ausschüttelungen war fast weiss und konnte aus einer wässrigen Lösung durch NaCl nicht gefällt werden.

§ 79. Um zu erfahren, ob die dunkler gefärbten, durch NaCl fällbaren Gerbsäuren aus den ersten Ausschüttelungen vielleicht Gemenge repräsentiren, löste ich dieselben in 200 C. C. Wasser und fällte sie mit NaCl in 3 Fractionen unter Beobachtung der bei den Nymphaeagerbsäuren angegebenen Regeln. (§ 19.)

Die aus den einzelnen Fractionen dargestellten Gerbsäuren bildeten hellgelbe, geruchlose Pulver.

In Wasser lösten sie sich alle klar auf, ebenso in 13 %iger NaCl-Lösung; mit Ausnahme der Gerbsäure aus der 1-ten Fraction, die in 13 %tiger NaCl-Lösung unvollkommen löslich war. Sie stimmte somit auch in den übrigen Eigenschaften mit der vorhin beschriebenen und analysirten Gerbsäure  $\text{C}^{54}\text{H}^{42}\text{O}^{35}$  überein.

Die Gerbsäuren aus der 2-ten und 3-ten Fraction geben mit Kupfersulfat zunächst nur eine schwache Trübung, erst beim Stehen bildet sich ein gelbgrüner Niederschlag; Eisenoxyduloxysalz wird durch sie mehr dunkelblau gefärbt; im Uebrigen theilen sie die Eigenschaften der vorhergehenden Gerbsäuren.

§ 80. Analyse der Gerbsäure aus der 1-ten Fraction.  
 0,3979 Grm. der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz (Wasserverlust 9,20 %) gaben:

0,7580 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2067$  C = 51,95 %  
 0,1201 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0134$  H = 3,39 %

0,2380 Grm. Substanz:

0,4522 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1233$  C = 51,81 %  
 0,0726 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0842$  H = 3,44 %

Für Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{42}\text{O}^{35}$

Mittel: 1) C = 51,88 %  
 H = 3,41 %  
 O = 44,71 %

berechnet:  
 C = 51,840 %  
 H = 3,360 %  
 O = 44,800 %

Das Bleisalz der Gerbsäure aus der 1-ten Fraction hatte in frischgefälltem Zustande eine hellgelbe Farbe, die beim Trocknen fahlgelb wurde.

Die Analyse des Bleisalzes gab folgendes Resultat:

0,2746 Grm. der bei  $100^\circ$  C. getrockneten Substanz (Wasser-  
 serverlust 1,90 %) gaben:

0,1732 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,0472$  C = 17,20 %  
 0,0310 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0034$  H = 1,25 %

Bleibestimmung.

0,2746 Grm. Substanz gaben 0,1835 Grm.  $\text{PbO} = 66,82$  %  
 0,3190 » » » 0,2140 » » = 67,08 %

Mittel: 66,95 %  $\text{PbO}$ .

Für das Bleisalz lässt sich die Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{42}\text{O}^{35}$  11,5 $\text{PbO}$   
 $= 2 (\text{C}^{54}\text{H}^{42}\text{O}^{35})$  23  $\text{PbO}$  aufstellen.

Berechnet:	gefunden:
C = 17,021 %	17,20 %
H = 1,104 %	1,25 %
$\text{PbO} = 67,166$ %	66,95 %
O = 14,709 %	14,60 %

§ 81. Analyse der Gerbsäure aus der 2-ten Fraction.

0,5403 Grm. der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz (Wasser-  
 serverlust 10,86 %) gaben:

1,4185 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2778$  C = 51,41 %  
 0,675 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0186$  H = 3,45 %

0,4004 Grm. Substanz:

0,7559 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2062$  C = 51,48 %  
 0,1240 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0138$  H = 3,44 %

1) Berechnet man die von Rembold ermittelten Zahlen für seine Gerbsäure auf denselben C-Gehalt, so kommt man zu der Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{42}\text{O}^{35}$ . Er hatte seine Gerbs. bei  $125^\circ$  getrocknet, diese Temperatur genügt, um die C-ärmere in C-reichere Gerbs. überzuführen.

Für Formel  $C^{54}H^{44}O^{36}$ 

berechnet:

Mittel: C = 51,44 %	C = 51,104 %
H = 3,44 %	H = 3,470 %
O = 45,12 %	O = 45,426 %

Das Bleisalz der Gerbsäure aus der 2-ten Fraction war etwas heller, als das vorhergehende Salz.

0,3046 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz (Wasser-  
verlust 2,29 %) gaben bei der Analyse:

0,1872 Grm. $CO^2 = 0,0511$	C = 16,76 %
0,0297 » $H^2O = 0,0033$	H = 1,08 %

Bleibestimmung.

0,5835 Grm. Substanz gaben 0,3962 Grm.  $PbO = 67,90$  %

Für das Bleisalz lässt sich die Formel  $C^{54}H^{44}O^{36} 12 PbO$   
aufstellen:

berechnet:	gefunden:
C = 16,463 %	16,76 %
H = 1,118 %	1,08 %
$PbO = 67,786$ %	67,90 %
O = 14,633 %	14,26 %

§ 82. Analyse der Gerbsäure aus der 3-ten Fraction.

0,2686 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben:

0,5092 Grm. $CO^2 = 0,1389$	C = 51,70 %
0,0824 » $H^2O = 0,0918$	H = 3,41 %

0,2585 Grm. Substanz:

0,4854 Grm. $CO^2 = 0,1324$	C = 51,21 %
0,0797 » $H^2O = 0,0887$	H = 3,43 %

Formel:  $C^{54}H^{44}O^{36}$ 

Mittel: C = 51,45 %
H = 3,42 %
O = 45,13 %

Diese Zusammensetzung stimmt mit derjenigen der vorhergehenden Gerbsäure überein.

§ 83. Ich komme jetzt zu der Besprechung der in § 78 erwähnten fast farblosen Gerbsäure aus den späteren Ausschüttelungen zurück, welche aus einer wässrigen Lösung durch  $NaCl$  nicht gefällt wurde.

Nach dem Auflösen dieser Gerbsäure in Wasser wurde die Lösung mit Aethyläther ausgeschüttelt; nach Entfernung

des letzteren verdampfte ich die filtrirte wässrige Flüssigkeit im Vacuum über  $H^2SO^4$ .

Die resultirende Gerbsäure bildete, verrieben, ein helles Pulver, welches sich in Wasser und einer gesättigten NaCl-Lösung klar löste. Die wässrige Lösung fällte Leim, Brechweinstein, Eisensalze, letztere blauschwarz.

Kupfersulfat fällte sie zunächst nicht, erst beim Stehen trübte sich die Lösung unter Bildung eines hellgrünen Niederschlages, beim Erwärmen der Lösung trat der Niederschlag sogleich ein. Concentrirte  $H^2SO^4$  löste diese Gerbsäure hellgelb, vanadinsaures Ammon färbte eine wässrige Lösung blaugrün, nach Zusatz von Soda braungelb, letztere Farbe ging bald in eine hellgrüne, dann gelbgrüne über. In den übrigen Reactionen stimmt diese Gerbsäure mit den vorhergehenden überein.

## § 84.

## Analyse.

0,4067 Grm. der bei  $100^\circ C$ . getrockn. Substz. ( $H^2O$ -Verlust 3,74%) gaben:

0,7526 Grm.  $CO^2 = 0,2053$  C = 50,47 %  
 0,1340 »  $H^2O = 0,0149$  H = 3,66 %

0,5975 Grm. Substanz:

1,1055 Grm.  $CO^2 = 0,3015$  C = 50,46 %  
 0,1878 »  $H^2O = 0,0209$  H = 3,50 %

Für Formel  $C^{54}H^{46}O^{27}$

berechnet:

Mittel: C = 50,46 %	C = 50,388 %
H = 3,58 %	H = 3,576 %
O = 45,96 %	O = 46,034 %

Das Bleisalz dieser Gerbsäure erwies sich auch nach dem Trocknen als ein rein gelbes Pulver.

0,3123 Grm. der bei  $100^\circ C$ . getrockneten Substanz (Wasserverlust 6,7%) gaben:

0,2083 Grm.  $CO^2 = 0,0568$  C = 18,19 %  
 0,0395 »  $H^2O = 0,0044$  H = 1,41 %

0,2993 Grm. Substanz:

0,2043 Grm.  $CO^2 = 0,0557$  C = 18,61 %  
 0,0348 »  $H^2O = 0,0039$  H = 1,29 %

Mittel:

C = 18,40 %  
 H = 1,35 %

## Bleibestimmung.

0,2765 Grm. Substanz gaben 0,1765 Grm. PbO = 63,83 %

0,3142 „ „ „ 0,2001 „ „ = 63,68 %

Mittel: 63,75 % PbO.

Für das Bleisalz lässt sich die Formel  $C^{54}H^{40}O^{37} 10 PbO$   
 $= C^{54}H^{26}O^{37}Pb^{10} 10 H^2O$  aufstellen.

Berechnet:	gefunden:
C = 18,464 %	18,40 %
H = 1,311 %	1,35 %
PbO = 63,357 %	63,75 %
O = 16,868 %	16,50 %

**b) Ueber die Gerbsäuren der Granatwurzelrinde.**

§ 85. 2,7 Kilo der zerkleinerten Rinden (№ 16) wurden mit Alkohol (95° Tr.) extrahirt.

Von dem Auszuge wurde der Alkohol bei Luftverdünung abgezogen und der Rückstand in  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser verflüssigt. Der filtrirten Lösung wurde alsdann soviel Wasser hinzugesetzt, bis eine abfiltrirte Probe auf weiteren Zusatz von Wasser klar blieb.

Nach dem Absetzen des entstandenen hellbraunen Niederschlages konnte die Flüssigkeit (A) klar abgegossen werden.

Der Rückstand, welcher einen phlobaphenartigen Körper repräsentirte, wurde behufs weiterer Reinigung zunächst mit Wasser ausgewaschen, alsdann getrocknet.

Die getrocknete Masse wurde in starkem Alkohol gelöst und aus dieser Lösung wiederum durch Zusatz von Wasser gefällt.

Nach dem Auswaschen des pulverigen Niederschlages mit Wasser wurde derselbe bei mässiger Temperatur getrocknet.

Er stellte im verriebenen Zustande ein braunes Pulver dar, welches sich kaum in kaltem Wasser, etwas in heissem Wasser löste. Die heiss bereite Lösung fällte Leim, Bleiacetat, Kupferacetat, Eisenchlorid, -- letzteres blauschwarz. Concentrirte  $H^2SO^4$  löste es mit braungeißer Farbe. Kalilauge löste es mit intensiv rothbrauner Farbe, durch Säuren wurde es wieder gefällt. Bei der trockenen Destillation konnte kein krystallinisches Sublimat erhalten werden

Es zeigt somit dieser Körper alle Eigenschaften, welche die Phlobaphene charakterisiren, ich will ihn daher als «P u n i c a p h l o b a p h e n» bezeichnen.

Die Elementaranalyse der bei 110° C. getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

0,3492 Grm. gaben:  
 0,7078 Grm.  $\text{CO}^2=0,1930$  C = 55,42 %  
 0,1041 „  $\text{H}^2\text{O}=0,0116$  H = 3,32 %

Aus dieser Zusammensetzung lässt sich die Formel  $\text{x C}^{54}$   
 $\text{H}^{38}\text{O}^{30}$  ableiten.

Berechnet:	gefunden:
C = 55,574 %	55,42 %
H = 3,258 %	3,32 %
O = 41,166 %	41,26 %

§ 86. Kehren wir jetzt zu der Flüssigkeit (A) zurück, welche die Gerbsäuren gelöst enthielt.

Durch Vorversuche hatte ich mich davon überzeugt, dass hier ebenso, wie bei den Granatfruchtschalen, Gerbsäuren vorliegen, von denen der eine Theil durch NaCl gefällt, der andere Theil nicht gefällt wird. Die sonst in einer concentrirteren wässrigen Lösung durch NaCl fällbaren Gerbsäuren lassen sich aber in einer verdünnteren Lösung — und mit einer solchen hatte ich es hier zu thun — nicht vollkommen fallen, es bleibt immer ein grosser Theil in Lösung.

Ich versuchte daher die Trennung der Gerbsäuren dadurch zu erreichen, dass ich die Flüssigkeit (A), in welcher so viel NaCl aufgelöst wurde, bis sich dieselbe zu trüben begann, 12 mal mit je einem halben Liter Essigäther ausschüttelte.

Von den gesonderten Ausschüttelungen wurde der Essigäther bei Luftverdünnung abgezogen. Nach dem Auflösen der Rückstände in wenig Wasser, Ausschütteln der filtrirten Lösungen mit Aethyläther, wurden die von dem Aethyläther befreiten wässrigen Lösungen im Vacuum neben  $\text{H}^2\text{SO}^4$  eingedampft.

Diese erhaltenen Rückstände wurden nun nach ihrer Löslichkeit in Wasser resp. in NaCl-Lösung derart gesondert, dass die Gerbsäuren mit gleicher Löslichkeit zusammengemischt wurden und so zur Untersuchung gelangten. Dadurch konnte ich die Gerbsäure auf 5 Fractionen reduciren.

Wie ich auch erwartet hatte, so entzog der Essigäther der wässrigen Lösung zunächst die C-reichen und schwerer löslicheren Gerbstoffe und dann die C-ärmeren und leichter löslicheren.

Da die Granatgerbsäure verhältnissmässig schwer aus der

wässrigen Lösung in Essigäther übergehen, so ist diese Methode der Trennung recht zweckmässig.

Bei den anderen hier abgehandelten Gerbsäuren geht schon beim erstmaligen Ausschütteln mit Essigäther der grösste Theil der Gerbsäure in denselben über, in den weiteren Ausschüttelungen sind immer nur verhältnissmässig geringe Mengen gelöst enthalten. Die Granatgerbsäuren dagegen gehen ganz allmählig in den Essigäther über, so dass die späteren Ausschüttelungen nicht viel weniger von der Gerbsäure aufnehmen, als die ersten.

Von den Eigenschaften dieser in 5 Fractionen gesonderten Gerbsäuren will ich nur folgende erwähnen: Die Gerbsäure der 1ten Fraction löste sich in kaltem Wasser trübe, in heissem klar auf; die aus der 2ten Fraction löste sich in kaltem Wasser klar, in 13%iger NaCl-Lösung trübe auf; die aus der 3ten und 4ten Fraction lösten sich auch in 13%iger NaCl-Lösung klar auf, und die aus der 5ten Fraction auch in einer gesättigten (26%) NaCl-Lösung. In den übrigen Reactionen stimmten sie im Wesentlichen mit den aus den Granatfruchtschalen gewonnenen Gerbsäuren überein.

§ 87. Analyse der Gerbsäure aus der 1-ten Fraction.

0,3900 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben:

0,7612 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2076$  C = 53,23 %

0,1213 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0135$  H = 3,46 %

Woraus die Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{42}\text{O}^{33}$  abgeleitet werden kann.

Berechnet:	gefunden:
C = 53,202 %	53,23 %
H = 3,449 %	3,46 %
O = 43,349 %	43,31 %

§ 88. Analyse der Gerbsäure aus der 2-ten Fraction.

0,3760 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben:

0,7180 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1958$  C = 52,08 %

0,1052 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0117$  H = 3,14 %

woraus die Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{38}\text{O}^{35}$  abgeleitet werden kann.

Berechnet:	gefunden:
C = 52,007 %	52,08 %
H = 3,049 %	3,14 %
O = 44,944 %	44,78 %

§ 89. Analyse der Gerbsäure aus der 3-ten Fraction.

0,3438 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben:

0,6446 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1758 \text{ C} = 51,13\%$   
 0,0979 „  $\text{H}^2\text{O} = 0,0109 \text{ H} = 3,17\%$ .

Daraus lässt sich die Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{40}\text{O}^{36}$  ableiten.

Berechnet:	gefunden:
C = 51,266 %	51,13 %
H = 3,165 %	3,17 %
O = 45,569 %	45,70 %

§ 90. Analyse der Gerbsäure aus der 4-ten Fraction.

0,5115 Grm. der bei  $100^\circ \text{C}$ . getrockneten Substanz gaben:

0,9565 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2608 \text{ C} = 51,00\%$   
 0,1447 „  $\text{H}^2\text{O} = 0,0161 \text{ H} = 3,15\%$ .

Diese Zusammensetzung stimmt mit der vorhergehenden Gerbsäure  $\text{C}^{54}\text{H}^{40}\text{O}^{36}$  überein.

§ 91. Analyse der Gerbsäure aus der 5-ten Fraction.

0,3741 Grm. der bei  $100^\circ \text{C}$ . getrockneten Substanz gaben:

0,6968 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1900 \text{ C} = 50,79\%$   
 0,1088 „  $\text{H}^2\text{O} = 0,0121 \text{ H} = 3,23\%$

Daraus kann die Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{42}\text{O}^{37}$  abgeleitet werden.

Berechnet:	gefunden:
C = 50,944 %	50,79 %
H = 3,302 %	3,23 %
O = 45,754 %	45,98 %

### e) Ueber die Gerbsäure der Granatweigrinden.

§ 92. Das aus 1,8 Kilo der Granatweigrinden (№ 15) erhaltene Extract wurde ebenso behandelt, wie dasjenige, welches aus den Granatwurzeln erhalten war. Nur sättigte ich jetzt die wässrige Flüssigkeit vollkommen mit NaCl, entfernte die verhältnissmäßig geringe ausgeschiedene braune Masse und nahm dann die Ausschüttelungen der filtrirten Flüssigkeit mit Essigäther vor. Die weiteren Manipulationen waren dieselben, wie bei den Gerbsäuren der Granatwurzeln angegeben; auch hier sonderte ich die Gerbsäuren in 5 Fractionen.

Die Gerbsäure der 1ten Fraction war in kaltem Wasser klar löslich, unvollkommen dagegen in 13%iger NaCl-Lösung; die aus der 2ten Fraction löste sich auch in 13%iger NaCl-Lösung klar auf; die aus der 3ten, 4ten und 5ten Fraction lösten sich auch in einer gesättigten (26%) NaCl-Lösung auf. In der Zusammensetzung stimmten die 3 letzten Fractionen überein. In den Reactionen unterscheiden sie sich

nicht wesentlich von den Gerbsäuren der Granatfruchtschalen.

§ 93. Analyse der Gerbsäure aus der 1-ten Fraction.

0,4418 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz (H<sup>2</sup>O Verlust 5,78 %) gaben:

0,8496 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,2317 C = 52,44 %  
 0,1332 » H<sup>2</sup>O = 0,0148 H = 3,36 %.

Daraus kann die Formel C<sup>54</sup>H<sup>40</sup>O<sup>34</sup> abgeleitet werden.

Berechnet:	gefunden:
C = 52,597 %	52,44 %
H = 3,247 %	3,36 %
O = 44,156 %	44,20 %.

§ 94. Analyse der Gerbsäure aus der 2-ten Fraction.

0,2081 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz (H<sup>2</sup>O Verlust 6,01 %) gaben:

0,3908 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,1066 C = 51,21 %  
 0,0601 » H<sup>2</sup>O = 0,0067 H = 3,21 %.

Daraus kann die Formel C<sup>54</sup>H<sup>40</sup>O<sup>36</sup> abgeleitet werden.

Berechnet:	gefunden:
C = 51,266 %	51,21 %
H = 3,165 %	3,21 %
O = 45,569 %	45,58 %

§ 95. Analyse der Gerbsäure aus der 3-ten Fraction.

0,3453 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz (H<sup>2</sup>O-Verlust 5,08 %) gaben:

0,6440 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,1756 C = 50,85 %  
 0,1047 » H<sup>2</sup>O = 0,0117 H = 3,37 %.

Daraus kann die Formel C<sup>54</sup>H<sup>42</sup>O<sup>37</sup> abgeleitet werden.

Berechnet:	gefunden:
C = 50,944 %	50,85 %
H = 3,302 %	3,37 %
O = 45,754 %	45,78 %

§ 96. Analyse der Gerbsäure aus der 4-ten Fraction.

0,3196 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz (H<sup>2</sup>O Verlust 5,20 %) gaben:

0,5967 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,1627 C = 50,92 %  
 0,0969 » H<sup>2</sup>O = 0,0108 H = 3,37 %

Formel: C<sup>54</sup>H<sup>42</sup>O<sup>37</sup>.

§ 97. Analyse der Gerbsäure aus der 5-ten Fraction.

0,4558 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz (H<sup>2</sup>O Verlust 5,83 %) gaben:

0,8515 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2322 \text{ C} = 50,95 \%$   
 0,1382 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0154 \text{ H} = 3,38 \%$

Formel:  $\text{C}^{54}\text{H}^{42}\text{O}^{37}$ .

\* \* \*

§ 98. Bei der Spaltung der Granatgerbsäuren mit verdünnter  $\text{H}^2\text{SO}^4$  entsteht Glycose, Ellagsäure und Gallussäure. Letztere Säure tritt aber in sehr geringer Menge auf. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb dieselbe in dendritischen Krystallen, die erst mit bewaffnetem Auge sichtbar waren. Diese Krystallform habe ich nicht bei der Gallussäure, welche aus anderen Gerbsäuren abgespalten war, beobachtet.

Die geringen Mengen der Säure, die mir zu Gebote standen, gestatteten nur die Anstellung einiger Reactionen. Letztere sprachen allerdings für Gallussäure.

### Ueber die Gerbsäuren der Myrobalanen.

§ 99. Das aus 5 Kilo Myrobalanen (№ 14) auf gleiche Weise, wie bei der *Nymphaea alba* gewonnene Trockenextract wurde auf die dort angegebene Art behandelt und die Gerbsäuren ebenso in 5 Fractionen durch  $\text{NaCl}$  gefällt.

Bei dieser Gelegenheit will ich gleich bemerken, dass durch  $\text{NaCl}$  ausser den Gerbsäuren noch eine andere Substanz mitgefällt wird.

Nach dem Ausschütteln der einzeln in Wasser gelösten Fractionen mit Essigäther, Abziehen des letzteren, Aufnehmen der Rückstände in wenig Wasser, Schütteln der filtrirten Lösungen mit Aethyläther, wurden die Flüssigkeiten behufs Abscheidung des wässrigen Theiles vom Aether etwa 2 Tage lang verkorkt bei Seite gestellt. Es hatten sich während dieser Zeit in dem abgeschiedenen unteren wässrigen Theile der Flüssigkeiten farblose Krystalle ausgeschieden, die sich im Laufe einiger Tage so weit vermehrt hatten, dass die wässrigen Flüssigkeiten zu einem Krystallbrei erstarrten. Vermittelt eines Saugfilters konnten die Krystalle von der anhängenden Gerbsäurelösung befreit werden. Durch wiederholtes Auswaschen dieser Krystalle mit kaltem Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser konnten dieselben in vollkommen farblosem Zustande erhalten werden.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Dragendorff habe ich diese Substanz einer eingehenderen Untersuchung unterworfen.

Die erhaltenen Resultate habe ich als Anhang dieser Arbeit beigelegt.

Kommen wir jetzt nach dieser kurzen Abschweifung zu den von der krystallinischen Substanz abgesogenen Gerbsäurelösungen zurück. — Dieselben wurden noch mehrmals mit Aethyläther ausgeschüttelt und nach Entfernen des letzteren im Vacuum neben  $H^2SO^4$  eingedampft. Die erhaltenen Gerbsäuren stellten im verriebenen Zustande hell- bis dunkler gelbe Pulver dar. Mit Ausnahme der Gerbsäure aus der 1ten und 2ten Fraction waren alle in kaltem Wasser klar löslich, die aus der 4ten und 5ten Fraction erhaltene Gerbsäure löste sich auch in 13 % iger NaCl-Lösung klar auf.

Die wässrigen Lösungen fällten Leim, Brechweinstein, Alkaloide, Kupfersulfat, Bleiacetat, Eisenchlorid, — letzteres blauschwarz; Kalkwasser bringt blaue, Barytwasser mehr blaugrüne Niederschläge hervor.

Wird die wässrige Gerbsäurelösung mit Cyankalium versetzt und anhaltend geschüttelt, so erhält man eine himbeerrothe Flüssigkeit, die beim Stehen in hellroth übergeht, bei abermaligem Schütteln wieder dunkler wird. Concentrirte  $H^2SO^4$  löste die Gerbsäuren mit gelbbrauner Farbe.

Bei der Spaltung mit verdünnter  $H^2SO^4$  (1,5 %) in zugeschmolzenen Glasröhren bei  $100^\circ C.$  geben die Gerbsäuren zum grössten Theil Gallussäure, <sup>1)</sup> während Ellagsäure <sup>2)</sup> in geringer Menge auftritt. Dass wir es hier in der That mit Ellagsäure und Gallussäure zu thun haben, davon habe ich mich durch Reactionen sowohl als auch durch die Elementaranalyse überzeugen können.

§ 100. Die in den Glasröhren ausgeschiedene Ellagsäure wurde mit heissem Alkohol gewaschen und über  $H^2SO^4$  getrocknet.

1) N. Günther (a. a. O.) fand, dass wenn er seine Myrobalanengerbsäure mit einer  $H^2SO^4$ -Mischung (1 : 2) in zugeschmolzenen Glasröhren erwärmt, er zum grössten Theile eine schwarze, pulverförmige Substanz (von der wir jetzt wissen, dass sie im Wesentlichen aus Ellagsäure bestand) und nur eine geringe Menge Gallussäure erhielt. Mit einer 2%  $H^2SO^4$ -Mischung war die Ausbeute an Gallussäure viel grösser; er glaubt daher, dass die schwarze Substanz, welche er als Anhydrid der Gallussäure  $C^7H^4O^4$  betrachtete, aus der vorübergehend sich bildenden Gallussäure entstanden sei.

2) Die Krystallform und die Reactionen stimmen vollkommen mit der aus dem Nuphar luteum gewonnenen Ellagsäure überein.

0,2270 Grm. der bei 125° C. getrockneten Substanz (H<sup>2</sup>O Verlust 11,11%) gaben bei der Elementaranalyse:

0,4613 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,1258 C = 55,42%

0,0475 » H<sup>2</sup>O = 0,0053 H = 2,33%.

§ 101. Die Gallussäure wurde aus den von der Ellagsäure abfiltrirten sauren Flüssigkeiten mit Aethyläther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde die gelblich gefärbte Gallussäure in Wasser gelöst, die Lösung mit ein wenig Thierkohle entfärbt. Die Gallussäure erhielt ich dann in schönen farblosen Krystallen.

0,1470 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz (H<sup>2</sup>O Verlust 9,27%) gaben bei der Analyse:

0,2680 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,0731 C = 49,72%

0,0483 » H<sup>2</sup>O = 0,0054 H = 3,65%.

Diese Zusammensetzung stimmt gut mit der der Gallussäure überein.

Die Resultate aus den Analysen zeigen, dass die Zusammensetzung der aus der 1-ten und 2-ten Fraction erhaltenen Gerbstoffe mit einander übereinstimmen und ebenso die aus der 3-ten, 4-ten und 5-ten Fraction.

§ 102. Analyse der Gerbsäure aus der 1-ten Fraction.

0,4337 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben.

0,4337 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,2269 C = 52,34%

0,1500 » H<sup>2</sup>O = 0,0167 H = 3,85%,

woraus die Formel C<sup>54</sup>H<sup>46</sup>O<sup>34</sup> abgeleitet werden kann.

Berechnet:	gefunden:
C = 52,342 %	52,34 %
H = 3,717 %	3,85 %
O = 43,942 %	43,81 %.

§ 103. Analyse der Gerbsäure aus der 2-ten Fraction.

0,5577 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben:

1,0721 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,2924 C = 52,43 %

0,1942 » H<sup>2</sup>O = 0,0216 H = 3,88 %

Formel: C<sup>54</sup>H<sup>46</sup>O<sup>34</sup>.

§ 104. Analyse der Gerbsäure aus der 3-ten Fraction.

0,5637 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben:

1,0713 Grm. CO<sup>2</sup> = 0,2922 C = 51,83 %

0,1991 » H<sup>2</sup>O = 0,0222 H = 3,93 %.

§ 105. Analyse der Gerbsäure aus der 4-ten Fraction.

0,5776 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben:

1,0925 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,2979$  C = 51,58%  
 0,2031 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0226$  H = 3,91%.

§ 106. Analyse der Gerbsäure aus der 5-ten Fraction.

0,5905 Grm. der bei  $100^\circ$  C. getrockneten Substanz gaben:

1,1185 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,3050$  C = 51,66%  
 0,2075 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0230$  H = 3,89%,

woraus die Formel  $\text{C}^{54}\text{H}^{48}\text{O}^{35}$  abgeleitet werden kann.

Berechnet:	gefunden:
C = 51,592 %	51,66 %
H = 3,822 %	3,89 %
O = 44,586 %	44,45 %.

\* \* \*

### Ueber die Spaltungsprodukte der von mir dargestellten Gerbsäuren.

§ 107. Die Spaltungsversuche mit verdünnter  $\text{H}^2\text{SO}^4$  wurden im Allgemeinen folgendermassen ausgeführt:

1 Theil der Gerbsäure wurde in 15 Theilen verdünnter (1,5% iger)  $\text{H}^2\text{SO}^4$  gelöst; diese Lösungen wurden in starkwandige Glasröhren eingeschlossen und 4 Tage lang im Wasserbade bei  $100^\circ$  C. erwärmt. Die nach dieser Zeit ausgeschiedenen Massen wurden nach dem Erkalten auf einem abgewogenen Filtrum gesammelt, zuerst mit heissem Wasser ausgewaschen — dieses Waschwasser wurde zu der übrigen abfiltrirten Flüssigkeit hinzugefügt — und dann mit kaltem Alkohol. 1) Der getrocknete Rückstand wurde als Ellagsäure erkannt und gewogen.

Die Flüssigkeit, aus der die Ellagsäure abfiltrirt war, wurde sammt dem Waschwasser mit Aether ausgeschüttelt. Der in Aether übergegangene Theil wurde als Gallussäure erkannt und gewogen. Die durch Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde im Ueberschuss mit frisch gefälltem Bleicarbonat 2) versetzt

1) Heisser Alkohol extrahirt das der Ellagsäure anhaftende Phlobaphen allerdings vollständiger, führt aber dafür einen nicht ganz geringen Theil der Ellagsäure in Lösung.

2) Ich habe desshalb das Bleicarbonat gewählt, weil es sich leichter, als das Baryumcarbonat mit den noch in der Lösung befindlichen etwaigen unzersetzten Gerbsäuren und ihren anhydritartigen Zersetzungsprodukten verbindet; ausserdem sind die Bleiverbindungen schwerer löslich, als die entsprechenden Verbindungen mit Baryum.

Grüning (a. a. O.) benutzte Baryumcarbonat zur Beseitigung der  $\text{H}^2\text{SO}^4$  bei seinen, mit den Nymphaeaceengerbsäuren angestellten Spaltungsversuchen.

und so lange im Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit farblos geworden war und die  $H^2SO^4$ , dann die noch etwaige unzersetzte Gerbsäure und ihre anhydritartigen Zersetzungsprodukte und Phlobaphene an das Blei gebunden waren.

Wenn die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Eisensalzen noch eine Färbung gab, so wurde mittelst Bleiacetat die noch in Lösung vorhandene Gallussäure (?) ausgefällt und nach dem Abfiltriren das etwa überschüssige Blei mit  $H^2SO^4$  entfernt.

Diese schliesslich erhaltene Flüssigkeit reducirte in allen Fällen die Fehling'sche Lösung, gab die Zuckerprobe mit Pikrinsäure und Wismuthoxydhydrat, verhielt sich aber bei den Gährungsversuchen mit Hefe in den meisten Fällen nicht wie Zucker. Nur aus den Granatgerbsäuren glaube ich Zucker erhalten zu haben, der bei der Gährung mit Hefe sehr leicht  $CO^2$  entwickelt, und zwar, wie es scheint, in denselben Mengen, wie es unter gleichen Bedingungen bei dem Traubenzucker der Fall ist.

Wie ersichtlich, habe ich auch eine quantitative Bestimmung einzelner Spaltungsprodukte angestrebt; die Resultate sind aber derartig, dass sie bei Aufstellung der Formeln schwer zu verwenden sind. Es liegt eben ausserhalb unserer Macht die Spaltung bis zu einer bestimmten Grenze resp. bis zu

---

Er scheint die Fähigkeit der Gerbsäuren, die Kohlensäure aus ihren Salzen allmählig zu verdrängen, übersehen zu haben. Daher kommt es wohl, dass er unter den Spaltungsprodukten der Nymphaeaceengerbsäuren eine Substanz annimmt, die mit der Grünsäure Runge's und der Viridinsäure viel Uebereinstimmung zeigte. — Ich konnte diese Erscheinungen, die G. als charakteristisch für die Nymphaeaceengerbsäuren ansieht, bei allen von mir abgehandelten Gerbsäuren, wenn ich nach der Angabe Grüning's verfuhr, hervorgerufen. Es ist eine bekannte Thatsache, dass Gerbsäuren, Gallussäure, Ellagsäure etc. bei Gegenwart gewisser starker Basen z. B. Kalk, Baryt und Zutritt der Luft gern grüne und blaue Farben annehmen. — Da das überschüssige Baryumcarbonat nach der Neutralisation der  $H^2SO^4$  mit den meisten übrigen der noch in der Lösung befindlichen Körpern: Gerbsäuren, Phlobaphenen, Gallussäure, geringe Mengen Ellagsäure, in Action tritt, so dürfen wir in der Lösung zum Theil auch die Barytverbindungen dieser Körper erwarten. Dieselben sind ja nicht absolut unlöslich, zumal noch die Flüssigkeit durch die Gegenwart der Gallussäure etc. sauer ist. Wir werden dann schliesslich in der filtrirten Flüssigkeit durch Ammoniak oder Natronlauge auch einen gelben Niederschlag bekommen, der an der Luft grün wird, ebenso wie die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit.

Ende zu führen. Angenommen auch, dass uns dieses gelungen sei, so ist die Trennung der einzelnen Spaltungsprodukte äusserst schwierig und immer mit Verlusten des einen oder des anderen verknüpft. Ich will aber dessen ungeachtet die erhaltenen Zahlen für die Ellagsäure und Gallussäure hier zusammenstellen, damit sie einigermaßen die Vergleichung der Mengen gestatten. Letztere Substanzen können noch annähernd von den übrigen Spaltungsprodukten oder der noch unzersetzten Gerbsäure getrennt werden. Schwer, ja fast unmöglich war dagegen die Trennung der bei der Spaltung noch unzersetzt gebliebenen Gerbsäuren von den entstandenen anhydritartigen Verbindungen und Phlobaphenen, zumal mir zur Spaltung doch immer nur einige Gramme der Gerbsäuren zur Verfügung standen.

Schon bei der Darstellung der Gerbsäuren aus dem betreffenden Rohmaterial ist es schwierig, dieselben von den sie gleichfalls begleitenden Zersetzungsprodukten zu trennen, und da operiren wir doch mit verhältnissmässig grossen Mengen. Erwähnen will ich noch, dass die Spaltungen dieser Gerbsäuren unter Umständen in verschiedenen Richtungen und verschieden weit verlaufen können.

So habe ich z. B. bei den Nymphaeagerbsäuren, welche nicht von dem ihnen hartnäckig anhaftenden Essigäther vermittelst Aethyläther befreit worden waren, und welche dann längere Zeit im Vacuum neben  $H^2SO^4$  gestanden hatten, ein ganz anderes Verhalten bei der Spaltung wahrgenommen, als bei den geruchlosen, von dem Essigäther befreiten Gerbsäuren.

Erstere brauchten nur in heissem Wasser gelöst zu werden, um sich schon zum Theil in Ellagsäure, Gallussäure und phlobaphenartige Körper zu spalten. In diesem Falle war die Menge der Ellagsäure weit vorherrschend, während die phlobaphenartigen Körper in nur sehr geringer Menge auftraten.

Letztere dagegen spalteten sich erst nach längerem Erwärmen in dieselben Produkte, wobei aber die Menge der Gallussäure vorherrschte; hier traten auch die phlobaphenartigen Körper in weit grösserer Menge, als im ersten Falle, auf.

Im Allgemeinen kann man annehmen, dass je langsamer die Spaltung der Gerbsäuren erfolgt, desto mehr treten die phlobaphenartigen Körper und die Gallussäure auf und desto weniger die Ellagsäure und umgekehrt.

Diese Verhältnisse können bei allen den von mir abgehandelten Gerbsäuren ad libitum hervorgebracht werden, je nachdem man die Spaltungen mit reinem oder säurehaltigem Wasser vornimmt. Im ersten Falle geschieht die Spaltung viel langsamer, als im andern.

\* \* \*

Bei der trockenen Destillation im Oelbade und  $\text{CO}^2$ -Strome erhielt ich aus den Gerbsäuren der *Nymphaea alba* und *N. odora*, *Nuphar luteum*, *Divi-divi* und *Myrobalanen* — Pyrogallol.

Wurde letzteres einer nochmaligen, aber sehr langsamen Sublimation zwischen Uhrgläsern bei etwa  $35-40^\circ \text{C}$ . unterworfen, so konnte neben den charakteristischen Krystallformen des Pyrogallols, noch eine andere, aber nur in verschwindend kleiner Anzahl auftretende Form beobachtet werden, welche länglich quadratische Platten zeigte; letztere zeichneten sich ausserdem durch ein sehr starkes Lichtbrechungsvermögen aus.

Aus den Gerbsäuren der *Punica Granatum* konnte ich kein krystallinisches Sublimat erhalten.

Die nachfolgende Tabelle über die Mengen der bei der Spaltung gefundenen Ellagsäure und Gallussäure wird wohl ohne Commentar verständlich sein. Der Procentgehalt der Säuren ist auf die bei  $100^\circ \text{C}$ . getrockneten Gerbstoffe berechnet.

a) aus den Gerbsäuren der *Nymphaea alba*.

§	Gerbsäure.	Ellagsäure.	Gallussäure.
23.	$\text{C}^{54}\text{H}^{44}\text{O}^{35}$	19,89 % <sup>1)</sup>	28,24 %
24.	$\text{C}^{54}\text{H}^{44}\text{O}^{35}$	19,85 %	29,80 %
25.	$\text{C}^{54}\text{H}^{44}\text{O}^{34}$	19,85 %	29,49 %
26.	$2(\text{C}^{54}\text{H}^{42}\text{O}^{33})\text{H}^2\text{O}$ .	18,75 %	36,51 %
17.	$\text{C}^{54}\text{H}^{46}\text{O}^{34}$	45,80 %	27,87 %
18.	$\text{C}^{54}\text{H}^{44}\text{O}^{35}$	38,60 %	23,58 %

1) Die Ellagsäure krystallisirte in schleifstein- und tafelförmigen Krystallen. Wurde dieselbe bei gelindem Erwärmen in concentrirter  $\text{H}^2\text{SO}^4$  gelöst, so schied sie sich bei Wasserzusatz unverändert in Form von verfilzten, mikroskopischen Krystallnadeln aus. Liess man aber die Lösung in  $\text{H}^2\text{SO}^4$  an einem warmen Orte stehen, so schieden sich bei der langsamen Aufnahme des Wassers aus der Luft auch mit unbewaffnetem Auge erkennbare, silberglänzende Krystalle, in Form von aneinandergelegten, scheinbar rhombischen sechsseitigen Platten, aus.

b) *Nymphaea odorata*.

§	Gerbsäure.	Ellagsäure.	Gallussäure.
35.	$C^{54}H^{46}O^{34}$	23,86 % <sup>1)</sup>	40,16 %
34.	$C^{54}H^{46}O^{36}$	27,60 %	46,73 %
<b>c) Nuphar luteum.</b>			
41.	$C^{54}H^{46}O^{34}$	2,09 % <sup>2)</sup>	33,16 %
42.	$C^{54}H^{48}O^{35}$	7,26 %	29,88 %
43.	$(C^{54}H^{48}O^{35} + C^{54}H^{50}O^{36})$	15,10 %	34,52 %
<b>d) Divi-Divi.</b>			
67.	$2(C^{54}H^{44}O^{34})H^2O.$	24,75 % <sup>3)</sup>	27,42 %
68.	$2(C^{54}H^{44}O^{33})H^2O.$	27,60 %	21,00 %
69.	$C^{54}H^{44}O^{33}$	33,68 %	24,33 %
70.	$C^{54}H^{44}O^{31}$	35,73 %	15,14 %
<b>e) Punica Granatum.</b>			
81.	$C^{54}H^{44}O^{36}$ <sup>4)</sup>	66,15 %	3,32 %
84.	$C^{54}H^{46}O^{37}$ <sup>5)</sup>	53,75 %	1,91 %
<b>f) Myrobalanen.</b>			
105.	$C^{54}H^{48}O^{35}$	7,90 % <sup>6)</sup>	27,51 %

### Ueber den Wirkungswerth der Gerbsäuren gegen Kaliumhyperpermanganat und Kupfersalz.

Um eventuell die Gerbsäuren quantitativ bestimmen zu können, habe ich einige Versuche nach den Methoden von Löwenthal und Sackur-Hallwachs angestellt. Versucht wurde auch eine Titrirung der Gerbstoffe mit Leim bei Gegenwart

1) Krystallisirte vorherrschend in Prismen und Säulen.

2) Krystallisirte wie bei der *Nymphaea alba*.

3) Vermittelst der Fehling'schen Lösung wurde auch die Menge der, aus dieser Gerbsäure abgespaltenen Glycose quantitativ zu ermitteln gesucht; ich fand sie zu 5,60%.

4) Bei dieser Gerbsäure fand ich die Menge der Glycose zu 4,44%.

5) Krystallisirt wie bei dem *Nuphar luteum*.

von Kochsalz; indessen gaben die angestellten Versuche so wenig befriedigende Resultate, dass ich von der Besprechung derselben absehe.

Erstere Methode beruht auf der Oxydation der Gerbsäuren zu  $\text{CO}^2$  und  $\text{H}^2\text{O}$  durch Chamaeleon, wobei als Indicator Indigocarmin benutzt wird. Fügt man nämlich zu einer, mit Indigocarmin und verdünnter  $\text{H}^2\text{SO}^4$  versetzten Auflösung von Gerbsäure vorsichtig Chamaeleonlösung hinzu, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo die blaue Farbe der Flüssigkeit in eine grüne, darauf in eine olivengrüne und dann in eine hellgelbe übergeht. <sup>1)</sup>

Führt man diesen Versuch mit einer Gerbsäure — deren Wirkungswerth gegen Chamaeleon bekannt ist — und eingestellter Indigocarminlösung aus, so lässt sich aus dem Verbrauch des Chamaeleon die Gerbsäure quantitativ bestimmen.

Letztere Methode beruht auf der Fällbarkeit der Gerbsäure aus heissen Lösungen mit Kupferacetat.

Die Chamaeleonlösung hatte ich auf Fe eingestellt. 1 C. c. Chamaeleonlösung = 0,0054007 Fe; daraus berechnet, enthält je 1 C. c. Chamaeleonlösung = 0,003048 Grm.  $\text{KMnO}^4$ .

Zur Bestimmung des Wirkungswerthes der Indigocarminlösung <sup>2)</sup> wurden je 10 C. c. derselben mit 500 C. c. Wasser und 5 C. c. verdünnter  $\text{H}^2\text{SO}^4$  (1 : 7) verdünnt und mit Chamaeleon titirt.

Als Mittel aus 4 Versuchen wurde 3,45 C. c. Chamaeleon gefunden.

Die zu den Versuchen benutzten Gerbsäuren waren bei  $100^\circ$  C. getrocknet; bei derselben Temperatur wurden auch die Kupfersalze der Gerbsäuren getrocknet.

### a) Gerbsäuren aus *Nymphaea alba*.

0,3225 Grm. der Gerbsäure =  $\text{C}^5\text{H}^4\text{O}^3$  aus der 1-ten Fraction (§ 26) wurden zu 100 C. c. in Wasser gelöst. 10 C. c. dieser Lösung = 0,03225 Grm. mit 500 C. c. Wasser, 10 C. c. Indigocarminlösung, 5 C. c. verdünnter  $\text{H}^2\text{SO}^4$  versetzt, verbrauchten an Chamaeleon:

1) Sehr bequem lässt sich dieser Augenblick bestimmen, wenn man das Gefäss über einen Spiegel, welcher zu etwa  $20^\circ$  gegen das Licht geneigt ist, hält und dann von oben hindurchsieht.

2) 30 Grm. trockenen Indigocarmin's in 1 Liter Wasser gelöst.

11,4 C. c.  
 11,5 » »  
 Mittel: 11,45 C. c., davon  
 — 3,45 » » für Indigocarminlösung.  
 —————  
 8,00 C. c., welche enthalten  
 0,024384 Grm.  $\text{KMnO}^4$ .

1 Grm.  $\text{KMnO}^4$  = 1,3221 Grm. Gerbsäure.

\* \* \*

0,3210 Grm. der Gerbsäure =  $\text{C}^{54}\text{H}^{44}\text{O}^{34}$  aus der 2-ten Fraction (§ 25.) wurden zu 100 C. c. in Wasser gelöst. 10 C. c. dieser Lösung = 0,0321 Grm., 500 C. c. Wasser, 5 C. c. verdünnter  $\text{H}^2\text{SO}^4$  verbrauchten an Chamaeleon:

11,8 C. c.  
 11,9 » »  
 Mittel: 11,85 C. c., davon  
 — 3,45 » » für Indigocarminlösung.  
 —————

8,40 C. c., welche enthalten  
 0,0256032 Grm.  $\text{KMnO}^4$ .

1 Grm.  $\text{KMnO}^4$  = 1,2533 Grm. Gerbsäure.

0,6270 Grm. derselben Gerbsäure in 50 C. c. Wasser gelöst, heiss mit einer Lösung von Kupferacetat im Ueberschuss versetzt, lieferten 0,8573 Grm. gerbsaures Kupfer, welches nach dem Verbrennen und Oxydiren mit  $\text{HNO}^3$  0,2645 Grm. Kupferoxyd = 30,85 % gab.

1 Grm. Kupferoxyd = 2,2090 Grm. Gerbsäure.

\* \* \*

0,3215 Grm. der Gerbsäure =  $\text{C}^{54}\text{H}^{44}\text{O}^{35}$  aus der 4-ten Fraction (§ 23.) wurden zu 100 C. c. in Wasser gelöst. 10 C. c. dieser Lösung = 0,03215 Grm., 500 C. c. Wasser, 10 C. c. Indigocarminlösung, 5 C. c. verdünnter  $\text{H}^2\text{SO}^4$  verbrauchten an Chamaeleon:

11,8 C. c.  
 11,9 » »  
 Mittel: 11,85 C. c., davon  
 — 3,45 » » für Indigocarminlösung.  
 —————

8,40 C. c., welche enthalten  
 0,0256032 Grm.  $\text{KMnO}^4$ .

1 Grm.  $\text{KMnO}^4$  = 1,2557 Grm. Gerbsäure.

0,5470 Grm. derselben Gerbsäure in 50 C. c. Wasser

gelöst, heiss mit einer Lösung von Kupferacetat versetzt, lieferten 0,7815 Grm. gerbsaures Kupfer, welches 0,2500 Grm. Kupferoxyd = 31,99% gab.

1 Grm. Kupferoxyd = 2,1260 Grm. Gerbsäure:

\* \* \*

0,3250 Grm. der Gerbsäure =  $C^{54}H^{44}O^{35}$  (§ 18.) wurden zu 100 C. c. in Wasser gelöst. 10 C. c. dieser Lösung = 0,0325 Grm., 500 C. c. Wasser, 10 C. c. Indigocarminlösung, 5 C. c. verdünnter  $H^2SO^4$  verbrauchten an Chamaeleon.

11,9 C. c.

11,8 » »

Mittel: 11,85 C. c., davon

— 3,45 » » für Indigocarminlösung.

8,40 C. c., welche enthalten

0,0256032 Grm.  $KMnO^4$ .

1 Grm.  $KMnO^4$ . = 1,2694 Grm. Gerbsäure.

0,4645 Grm. derselben Gerbsäure in 50 C. c. Wasser gelöst, heiss mit einer Lösung von Kupferacetat versetzt, lieferten 0,6505 Grm. gerbsaures Kupfer, welches 0,2044 Grm. Kupferoxyd = 31,42% gab.

1 Grm. Kupferoxyd = 2,1827 Grm. Gerbsäure.

#### b) Gerbsäuren aus Nuphar luteum.

0,3265 Grm. der Gerbsäure =  $C^{54}H^{45}O^{35} + C^{54}H^{50}O^{36}$  aus der 3-ten Fraction (§ 43.) wurden zu 100 C. c. in Wasser gelöst. 10 C. c. dieser Lösung = 0,03265 Grm., 500 C. c. Wasser, 10 C. c. Indigocarminlösung, 5 C. c. verdünnter  $H^2SO^4$  verbrauchen an Chamaeleon:

12,3 C. c.

12,4 » »

Mittel: 12,35 C. c., davon

— 3,45 » » für Indigocarminlösung.

8,90 C. c., welche enthalten

0,0271272 Grm.  $KMnO^4$ .

1 Grm.  $KMnO^4$  = 1,2035 Grm. Gerbsäure.

0,2725 Grm. derselben Gerbsäure in 50 C. c. Wasser gelöst, heiss mit einer Lösung von Kupferacetat versetzt, lieferten 0,4434 Grm. gerbsaures Kupfer, welches 0,1785 Grm. Kupferoxyd = 40,26% gab.

1 Grm. Kupferoxyd = 1,4838 Grm. Gerbsäure.

\* \* \*

0,2655 Grm. der Gerbsäure =  $C^{54}H^{48}O^{35}$  aus der 2-ten Fraction (§ 42.) in 50 C. c. Wasser gelöst, heiss mit einer Lösung von Kupferacetat versetzt, lieferten 0,4070 Grm. gerbsaures Kupfer, welches 0,1542 Grm. Kupferoxyd = 37,88 % gab.

1 Grm. Kupferoxyd = 1,6399 Grm. Gerbsäure.

**c) Gerbsäuren aus Divi-divi.**

0,3285 Grm. der Gerbsäure =  $C^{54}H^{44}O^{31}$  aus der 1-ten Fraction (§ 70.) wurden—da dieselbe sich nicht in kaltem Wasser klar löste — zuerst in 15 C. c. Alcohol (98 % Tr.) gelöst und dann bis zu 100 C. c. mit Wasser versetzt. 10 C. c. dieser Lösung = 0,03285 Grm., 500 C. c. Wasser, 10 C. c. Indigocarminlösung, 5 C. c. verdünnter  $H^2SO^4$  verbrauchten an Chamaeleon: <sup>1)</sup>

14,7 C. c.

14,5 » »

Mittel: 14,60 C. c., davon — für Alcohol  
0,32 C. c. und für Indigocarminlösung 3,45 C. c. = 3,87 C. c.

10,73 C. c., welche enthalten

0,03270504 Grm.  $KMnO^4$ .

1 Grm.  $KMnO^4$  = 1,0044 Grm. Gerbsäure.

0,5440 Grm. derselben Gerbsäure in 50 C. c. Wasser gelöst, heiss mit einer Lösung von Kupferacetat versetzt, lieferten 0,7695 Grm. gerbsaures Kupfer, welches 0,2395 Grm. Kupferoxyd = 31,12 % gab.

1 Grm. Kupferoxyd = 2,2133 Grm. Gerbsäure.

0,3255 Grm. der Gerbsäure 2 ( $C^{54}H^{44}O^{34}$ )  $H^2O$  aus der 4-ten Fraction (§ 67.) wurden zu 100 C. c. in Wasser gelöst, 10 C. c. dieser Lösung = 0,03255 Grm., 500 C. c. Wasser, 10 C. c. Indigocarminlösung, 5 C. c. verdünnter  $H^2SO^4$  verbrauchten an Chamaeleon:

11,5 C. c.

11,8 » »

11,6 » »

Mittel: 11,65 C. c., davon  
— 3,45 » » für Indigocarminlösung.

8,20 C. c., welche enthalten

1) Analoge Versuche mit Alcohol und mit in Wasser löslicher Gerbsäure—wobei zuerst der Wirkungswerth der Gerbsäure gegen Chamaeleon festgestellt war — zeigten, dass für je 15 C. c. Alcohol (98%) 3,2 C. c. Chamaeleon in Abzug zu bringen sei.

0,0249936 Grm.  $\text{KMnO}^4$ .

1 Grm.  $\text{KMnO}^4 = 1,3023$  Grm. Gerbsäure.

0,3730 Grm. derselben Gerbsäure in 50 C. c. Wasser gelöst, heiss mit einer Lösung von Kupferacetat versetzt, lieferten 0,5060 Grm. gerbsaures Kupfer, welches 0,1526 Grm. Kupferoxyd = 30,15% gab.

1 Grm. Kupferoxyd = 2,3167 Grm. Gerbsäure.

\* \* \*

0,2140 Grm. der Gerbsäure =  $\text{C}^{54}\text{H}^{46}\text{O}^{36}$  aus der 5-ten Fraction (§ 66.) wurden zu 100 C. c. in Wasser gelöst. 10 C. c. der Lösung = 0,0214 Grm., 500 C. c. Wasser, 10 C. c. Indigocarminlösung, 5 C. c. verdünnter  $\text{H}^2\text{SO}^4$  verbrauchten an Chamaeleon:

8,6 C. c.

8,7 » »

Mittel: 8,65 C. c., davon

— 3,45 » » für Indigocarminlösung.

5,20 C. c., welche enthalten

0,0158496 Grm.  $\text{KMnO}^4$ .

1 Grm.  $\text{KMnO}^4 = 1,3502$  Grm. Gerbsäure.

#### d) Gerbsäuren aus *Punica Granatum*.

0,3260 Grm. der Gerbsäure =  $\text{C}^{54}\text{H}^{46}\text{O}^{37}$  (§ 84.) wurden zu 100 C. c. in Wasser gelöst. 10 C. c. dieser Lösung = 0,0326 Grm., 500 C. c. Wasser, 10 C. c. Indigocarminlösung, 5 C. c. verdünnter  $\text{H}^2\text{SO}^4$  verbrauchten an Chamaeleon:

11,4 C. c.

11,6 » »

Mittel: 11,50 C. c., davon

— 3,45 » » für Indigocarminlösung.

8,05 C. c., welche enthalten

0,0245364 Grm.  $\text{KMnO}^4$ .

1 Grm.  $\text{KMnO}^4 = 1,3286$  Grm. Gerbsäure.

\* \* \*

0,3255 Grm. der Gerbsäure =  $\text{C}^{54}\text{H}^{42}\text{O}^{33}$  aus der 1-ten Fraction (§ 87.) wurden zuerst in 15 C. c. Alcohol (98% Tr.) gelöst und dann bis zu 100 C. c. mit Wasser versetzt.

10 C. c. dieser Lösung = 0,03255 Grm., 500 C. c. Wasser, 10 C. c. Indigocarminlösung, 10 C. c. verdünnter  $\text{H}^2\text{SO}^4$  verbrauchten an Chamaeleon:

11,6 C. c.

11,7 » »

Mittel: 11,65 C. c., davon — für Alkohol 0,32 C. c. und  
3,45 C. c. für Indigocarminlösung = 3,77 C. c.

---

7,88 C. c., welche enthalten

0,02401824 Grm.  $\text{K.MnO}^4$ .1 Grm.  $\text{KMnO}^4$  = 1,3552 Grm. Gerbsäure.

0,5270 Grm. derselben Gerbsäure in 50 C. c. Wasser gelöst, heiss mit einer Lösung von Kupferacetat versetzt, lieferten 0,7330 Grm. gerbsaures Kupfer, welches 0,2517 Grm. Kupferoxyd = 34,34 % gab:

1 Grm. Kupferoxyd = 1,9120 Grm. Gerbsäure.

\* \* \*

0,5900 Grm. der Gerbsäure =  $\text{C}^{54}\text{H}^{38}\text{O}^{35}$  aus der 2-ten Fraction (§ 88.) in 50 C. c. Wasser gelöst, heiss mit einer Lösung von Kupferacetat zersetzt, lieferten 0,8565 Grm gerbsaures Kupfer, welches 0,2922 Grm. Kupferoxyd = 34,11% gab.

1 Grm. Kupferoxyd = 1,9317 Grm. Gerbsäure.

\* \* \*

0,3265 Grm. der Gerbsäure =  $\text{C}^{54}\text{H}^{40}\text{O}^{36}$  aus der 4-ten Fraction (§ 90.) wurden zu 100 C. c. in Wasser gelöst. 10 C. c. dieser Lösung = 0,03265 Grm., 500 C. c. Wasser, 10 C. c. Indigocarminlösung, 5 C. c. verdünnter  $\text{H}^2\text{SO}^4$  verbrauchten an Chamaeleon:

11,3 C. c.

11,4 » »

---

Mittel: 11,35 C. c., davon

— 3,45 » » für Indigocarminlösung.

---

7,90 C. c., welche enthalten

0,0240792 Grm.  $\text{KMnO}^4$ .1 Grm.  $\text{KMnO}^4$  = 1,3559 Grm. Gerbsäure.

\* \* \*

0,5340 Grm. der Gerbsäure =  $\text{C}^{54}\text{H}^{42}\text{O}^{37}$  aus der 5-ten Fraction (§ 91.) in 50 C. c. Wasser gelöst, heiss mit einer Lösung von Kupferacetat versetzt, lieferten 0,7830 Grm. gerbsaures Kupfer, welches 0,2663 Grm. Kupferoxyd = 34,14% gab.

1 Grm. Kupferoxyd = 1,9291 Grm. Gerbsäure.

### e) Gerbsäure aus Myrobalanen.

0,3255 Grm. der Gerbsäure =  $C^{54}H^{46}O^{34}$  aus der 1-ten Fraction (§ 102) wurden zuerst in 15 C. c. Alkohol (98%) gelöst und dann bis zu 100 C. c. mit Wasser versetzt.

10 C. c. dieser Lösung = 0,03255 Grm., 500 C. c. Wasser, 10 C. c. Indigocarminlösung, 5 C. c. verdünnter  $H^2SO^4$  verbrauchten an Chamaeleon:

11,9 C. c.

11,7 » »

Mittel: 11,80 C. c., davon — für Alkohol 0,32 C. c. und für Indigocarminlösung 3,45 C. c. = 3,77 C. c.

8,03 C. c., welche enthalten

0,02447544 Grm.  $KMnO^4$ .

1 Grm.  $KMnO^4$  = 1,3299 Grm. Gerbsäure.

0,4640 Grm. derselben Gerbsäure in 50 C. c. Wasser gelöst, heiss mit einer Lösung von Kupferacetat versetzt, lieferten 0,6380 Grm. gerbsaures Kupfer, welches 0,1933 Grm. Kupferoxyd = 30,29% gab:

1 Grm. Kupferoxyd = 2,3014 Grm. Gerbsäure.

\* \* \*

0,3210 Grm. der Gerbsäure =  $C^{54}H^{48}O^{35}$  aus der 4-ten Fraction (§ 105.) wurden zu 100 C. c. in Wasser gelöst. 10 C. c. dieser Lösung = 0,0321 Grm., 500 C. c. Wasser, 10 C. c. Indigocarminlösung, 5 C. c. verdünnter  $H^2SO^4$  verbrauchten an Chamaeleon:

11,2 C. c.

11,1 » »

Mittel: 11,15 C. c., davon

— 3,45 » » für Indigocarminlösung.

7,70 C. c., welche enthalten

0,0234696 Grm.  $KMnO^4$ .

1 Grm.  $KMnO^4$  = 1,3673 Grm. Gerbsäure.

\* \* \*

In Nachfolgendem habe ich den Wirkungswerth der Gerbsäuren gegen Kaliumhyperpermanganat und Kupfersalz tabellarisch zusammengestellt.

§	Gerbsäuren.	1 Grm. $\text{KMnO}_4$ zeigt an:	1 Grm. Kupferoxyd zeigt an:
<b>a) aus Nymphaea alba.</b>			
26.	$\text{C}^{54}\text{H}^{44}\text{O}^{34}$	1,3221 Grm.	—
25.	$\text{C}^{54}\text{H}^{44}\text{O}^{34}$	1,2533 »	2,2090 Grm.
23.	$\text{C}^{54}\text{H}^{44}\text{O}^{35}$	1,2557 »	2,1260 »
18.	$\text{C}^{54}\text{H}^{44}\text{O}^{35}$	1,2694 »	2,1827 »
<b>b) aus Nuphar luteum.</b>			
43.	$\text{C}^{54}\text{H}^{48}\text{O}^{35} + \text{C}^{54}\text{H}^{50}\text{O}^{36}$	1,2035 Grm.	1,4838 Grm.
42.	$\text{C}^{54}\text{H}^{48}\text{O}^{35}$	—	1,6399 »
<b>c) aus Divi-divi.</b>			
70.	$\text{C}^{54}\text{H}^{44}\text{O}^{31}$	1,0044 Grm.	2,2133 Grm.
67.	$2(\text{C}^{54}\text{H}^{44}\text{O}^{34})\text{H}^2\text{O}$	1,3023 »	2,3167 »
66.	$\text{C}^{54}\text{H}^{46}\text{O}^{36}$	1,3502 »	—
<b>d) aus Punica Granatum.</b>			
84.	$\text{C}^{54}\text{H}^{46}\text{O}^{37}$	1,3286 Grm.	—
87.	$\text{C}^{54}\text{H}^{42}\text{O}^{33}$	1,3552 »	1,9120 Grm.
88.	$\text{C}^{54}\text{H}^{38}\text{O}^{35}$	—	1,9317 »
90.	$\text{C}^{54}\text{H}^{40}\text{O}^{36}$	1,3559 »	—
91.	$\text{C}^{54}\text{H}^{42}\text{O}^{37}$	—	1,9291 »
<b>e) aus Myrobalanen.</b>			
102.	$\text{C}^{54}\text{H}^{46}\text{O}^{34}$	1,3299 Grm.	2,3014 Grm.
105.	$\text{C}^{54}\text{H}^{48}\text{O}^{35}$	1,3673 »	—

### Resumé.

Die nachfolgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der von mir untersuchten Gerbsäuren, ihre gefundene procentische Zusammensetzung und die berechneten empirischen Formeln. Die einzelnen Vertikalreihen enthalten die aus einer Pflanze in Fractionen dargestellten Gerbsäuren, sie beginnen mit der C-ärmsten aus der letzten Fraction oder Ausschüttelung gewonnenen, und daher am leichtesten löslichen, an welche sich

dann successiv die C-reicheren der entsprechenden vorhergehenden Fractionen anschliessen. Bei einer jeden ist auf den betreffenden Abschnitt meiner Arbeit hingewiesen.

Gerbsäuren aus Nymphaea alba. (№ 1.)	Gerbsäuren aus Nymphaea alba. (№ 1.)	Gerbsäuren aus Nymphaea alba. (№ 1.)	Gerbsäuren aus Nymphaea odora. (№ 5.)
$2(C^{54}H^{54}O^{36})H_2O$ . gefunden: C = 50,38 % H = 4,22 % O = 45,40 % § 10.	$C^{54}H^{44}O^{35}$ gefunden: C = 51,51 % H = 3,53 % O = 44,96 % § 18.	$C^{54}H^{46}O^{36}$ gefunden: C = 51,15 % H = 3,54 % O = 45,31 % § 20.	$C^{54}H^{46}O^{36}$ gefunden: C = 51,29 % H = 3,56 % O = 45,15 % § 34.
$C^{54}H^{50}O^{34}$ gefunden: C = 52,47 % H = 4,08 % O = 43,45 % § 9.	$C^{54}H^{46}O^{34}$ gefunden: C = 52,50 % H = 3,66 % O = 43,84 % § 17.	$C^{54}H^{44}O^{35}$ gefunden: C = 51,66 % H = 3,59 % O = 44,75 % § 23.	$C^{54}H^{46}O^{34}$ gefunden: C = 52,22 % H = 3,82 % O = 43,96 % § 35.
$2(C^{54}H^{46}O^{32})H_2O$ . gefunden: C = 53,34 % H = 3,97 % O = 42,69 % § 12.	$C^{54}H^{44}O^{34}$ gefunden: C = 52,25 % H = 3,63 % O = 44,12 % § 28.	$C^{54}H^{44}O^{35}$ gefunden: C = 51,76 % H = 3,54 % O = 44,70 % § 24.	$C^{54}H^{46}O^{33}$ gefunden: C = 53,34 % H = 3,88 % O = 42,78 % § 36.
$C^{54}H^{46}O^{32}$ gefunden: C = 53,93 % H = 3,90 % O = 42,17 % § 5.		$C^{54}H^{44}O^{34}$ gefunden: C = 52,01 % H = 3,60 % O = 44,39 % § 25.	
$C^{54}H^{42}C^{30}$ gefunden: C = 55,44 % H = 3,53 % O = 41,03 % § 15.		$C^{54}H^{44}O^{34}$ gefunden: C = 52,51 % H = 3,64 % O = 43,85 % § 26.	

Gerbsäuren aus Divi-divi. (№ 12.)	Gerbsäuren aus Divi-divi. (№ 11.)	Gerbsäuren aus Divi-divi. (№ 13.)	Gerbsäuren aus Nuphar luteum. (№ 18.)
$C^{54}H^{46}O^{36}$ gefunden: C = 51,38 % H = 3,63 % O = 44,99 % § 54.	$C^{54}H^{46}O^{36}$ gefunden: C = 51,19 % H = 3,54 % O = 45,27 % § 60.	$C^{54}H^{46}O^{36}$ gefunden: C = 51,33 % H = 3,64 % O = 45,03 % § 66.	$C^{54}H^{50}O^{36}$ berechnet: C = 50,864 % H = 3,924 % O = 45,212 % § 47.
$2(C^{54}H^{46}O^{34})H^{2}O$ . gefunden: C = 52,06 % H = 3,82 % O = 44,12 % § 56.	$2(C^{54}H^{44}O^{34})H^{2}O$ . gefunden: C = 52,24 % H = 3,61 % O = 44,15 % § 61.	$2(C^{54}H^{44}O^{34})H^{2}O$ . gefunden: C = 52,18 % H = 3,66 % O = 44,16 % § 67.	$C^{54}H^{48}O^{35}$ berechnet: C = 51,592 % H = 3,822 % O = 44,586 % § 48.
	$C^{54}H^{46}O^{32}$ gefunden: C = 53,69 % H = 3,94 % O = 42,37 % § 62.	$2(C^{54}H^{44}O^{33})H^{2}O$ . gefunden: C = 52,55 % H = 3,76 % O = 43,69 % § 68.	$C^{54}H^{48}O^{35}$ gefunden: C = 51,86 % H = 3,84 % O = 44,30 % § 42.
	$2(C^{54}H^{46}O^{30})H^{2}O$ . gefunden: C = 54,62 % H = 3,94 % O = 41,44 % § 63.	$C^{54}H^{44}O^{33}$ gefunden: C = 53,115 % H = 3,607 % O = 43,278 % § 69.	$C^{54}H^{46}O^{34}$ gefunden: C = 52,44 % H = 3,76 % O = 43,80 % § 41.
	$2(C^{54}H^{48}O^{29})H^{2}O$ . gefunden: C = 55,23 % H = 4,13 % O = 40,64 % § 64.	$C^{54}H^{44}O^{31}$ gefunden: C = 54,57 % H = 3,87 % O = 41,56 % § 70.	

Gerbsäuren aus den Granatfruchtschalen № 17.	Gerbsäuren aus den Granatfruchtschalen № 17.	Gerbsäuren aus den Granatzweigrinden. № 15.	Gerbsäuren aus den Granatwurzel- rinden. № 16.
$C^{54}H^{46}O^{37}$ gefunden: C = 50,46 % H = 3,58 % O = 45,96 % § 84.	$C^{54}H^{52}O^{36}$ gefunden: C = 50,91 % H = 4,13 % O = 44,96 % § 75.	$C^{54}H^{42}O^{37}$ gefunden: C = 50,95 % H = 3,38 % O = 45,67 % § 97.	$C^{54}H^{42}O^{37}$ gefunden: C = 50,79 % H = 3,23 % O = 45,98 % § 91.
$C^{54}H^{44}O^{36}$ gefunden: C = 51,45 % H = 3,42 % O = 45,13 % § 82.	$C^{54}H^{48}O^{34}$ gefunden: C = 52,57 % H = 3,73 % O = 43,70 % § 74.	$C^{54}H^{42}O^{37}$ gefunden: C = 50,92 % H = 3,37 % O = 45,71 % § 96.	$C^{54}H^{40}O^{36}$ gefunden: C = 51,00 % H = 3,15 % O = 44,85 % § 90.
$C^{54}H^{44}O^{36}$ gefunden: C = 51,44 % H = 3,44 % O = 45,12 % § 81.		$C^{55}H^{42}O^{37}$ gefunden: C = 50,85 % H = 3,37 % O = 45,78 % § 95.	$C^{54}H^{40}O^{36}$ gefunden: C = 51,13 % H = 3,17 % O = 45,70 % § 89.
$C^{54}H^{42}O^{35}$ gefunden: C = 51,88 % H = 3,41 % O = 44,71 % § 80.		$C^{54}H^{40}O^{36}$ gefunden: C = 51,21 % H = 3,21 % O = 45,58 % § 94.	$C^{54}H^{38}O^{35}$ gefunden: C = 52,08 % H = 3,14 % O = 44,78 % § 88.
$C^{54}H^{42}O^{35}$ gefunden: C = 51,95 % H = 3,46 % O = 44,59 % § 77.		$C^{54}H^{40}O^{34}$ gefunden: C = 52,44 % H = 3,36 % O = 44,20 % § 93.	$C^{54}H^{42}O^{38}$ gefunden: C = 53,23 % H = 3,46 % O = 43,31 % § 87.

Gerbsäuren aus Myrobalanen № 14.	Gerbsäure aus den Rhizomen der Nymphaea alba. № 3.	Gerbsäure aus den Wurzeln der Nymphaea alba. № 2.	Gerbsäure aus den Wurzeln der Nymphaea alba. № 4.
$C^{54}H^{48}O^{35}$ gefunden: C = 51,66 % H = 3,89 % O = 44,45 % § 106.	$C^{54}H^{52}O^{36}$ gefunden: C = 50,67 % H = 4,17 % O = 45,16 % § 30.	$C^{54}H^{54}O^{37}$ gefunden: C = 49,73 % H = 4,28 % O = 45,99 % § 31.	$C^{54}H^{54}O^{37}$ gefunden: C = 49,70 % H = 4,19 % O = 46,11 % § 32.
$C^{54}H^{48}O^{35}$ gefunden: C = 51,58 % H = 3,91 % O = 44,51 % § 105.			
$C^{54}H^{48}O^{35}$ gefunden: C = 51,83 % H = 3,93 % O = 44,24 % § 104.			
$C^{54}H^{46}O^{34}$ gefunden: C = 52,43 % H = 3,88 % O = 43,69 % § 103.			
$C^{54}H^{46}O^{34}$ gefunden: C = 52,34 % H = 3,85 % O = 43,81 % § 102.			

Werfen wir einen Blick auf die Zusammensetzung und die Spaltungsprodukte der von mir untersuchten Gerbsäuren, so sehen wir, dass dieselben sehr nahe Beziehungen zu einander erkennen lassen. Zunächst liefern alle Ellagsäure oder doch eine ihr sehr nahe stehende Substanz — Hydro (?) -Ellagsäure — und Gallussäure als Spaltungsprodukte. Allerdings tritt letztere bei den Granatgerbsäuren in nur höchst geringer Menge auf, dafür ist aber die Menge der abspaltbaren Ellag-

säure eine weit grössere. Auch unterscheiden sich die Granatgerbsäuren von den übrigen wesentlich dadurch, dass sich aus ihnen nachweislich Glycose — Traubenzucker — abspalten lässt.

Wenn wir die Zusammensetzung einzelner Gerbsäuren und ihr Verhalten bei der Spaltung mit verdünnten Säuren unter einander vergleichen, so sehen wir, dass namentlich die C-ärmsten und am leichtesten löslichen Gerbsäuren der *Nymphaea alba*, *Nymphaea odora*, *Divi-divi*, eine grosse Uebereinstimmung zeigen. Eine andere Gruppe bilden die Gerbsäuren aus *Nuphar luteum* und der Myrobalanen. Die Gerbsäuren aus *Punica Granatum* finden kein Analogon, — wenn wir von der gleichen procentischen Zusammensetzung einer, aus der Bleiverbindung dargestellten Gerbsäure der Granatfruchtschalen und einer, aus den Rhizomen der *Nymphaea alba* durch Aetheralkohol extrahirten, absehen. Unter sich verglichen, zeigen wieder die aus den Zweig- und den Wurzelrinden dargestellten Granatgerbsäuren Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, dagegen zeigen die aus den Fruchtschalen dargestellten einen grösseren H-Gehalt. Betrachten wir die einzelnen Vertikalreihen in der Tabelle, so finden wir, dass die Gerbsäuren einer Reihe unter einander sich doch in den meisten Fällen nur um ein plus oder minus von  $x \text{ H}^2\text{O}$  unterscheiden. Wir müssen demnach wohl dem  $\text{H}^2\text{O}$  eine grosse Bedeutung in der Constitution der Gerbsäuren einräumen. Wenn der H-Gehalt einiger Gerbsäuren hin und wieder auch Unregelmässigkeiten aufweist, so ist zu berücksichtigen, dass die Fehler bei dem H wegen des geringen Atomgewichtes auch die grössten sein können. Ferner ist die Möglichkeit etwaiger Verunreinigungen nicht ausgeschlossen; so finden wir namentlich den H-Gehalt der direkt isolirten C-reichsten Gerbsäuren aus den ersten Fractionen zu hoch, während eine C-ärmere Gerbsäure, bei welcher Verunreinigungen kaum anzunehmen sind und die beim Stehen unter gewissen Umständen unter Abspaltung von  $\text{H}^2\text{O}$  in eine relativ C-reichere übergeht, keine Unregelmässigkeit im H-Gehalt kundgibt. Das tritt namentlich in der ersten Verticalreihe der Tabelle hervor.

Wenn sich ferner die Gerbsäuren einer Verticalreihe nicht immer gerade um 1 Mol.  $\text{H}^2\text{O}$  von einander unterscheiden, so beruht das darauf, dass es nicht möglich war, die Fractionen

so zu führen, dass sie immer nur eine Gerbsäure enthielten. Ferner muss auch darauf aufmerksam gemacht werden, dass das Trocknen der Substanzen mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, denn wird die Gerbsäure bei etwas zu hoher Temperatur oder zu lange getrocknet, so giebt sie auch das  $H^2O$ , das jedenfalls zu ihrer Constitution gehört, allmählig ab und geht in schwerer lösliche anhydridartige Verbindungen über. Wir können allerdings letztere, wie ich gezeigt habe, wieder zum Theil in Hydrate überführen, doch haben wir noch kein rechtes Maass für die Hydratisirung und das Trocknen, sondern sind hauptsächlich auf die Resultate der Elementaranalysen angewiesen.

Bemerkenswerth ist auch die Thatsache, dass Gerbsäuren, von denen die letzten Spuren des hartnäckig anhaftenden Essigäthers nicht durch Aethyläther entfernt worden waren, einen grösseren H-Gehalt zeigen und beim Stehen leicht  $H^2O$  abspalten und in die schwerer löslichen Anhydride übergehen.

Den letzteren Umstand müssen wir uns wohl so erklären, dass Spuren von Essigäther durch Oxydation in Essigsäure übergegangen sind und dass diese langsam  $H^2O$  abspaltend gewirkt hat. Daher kommt es wohl auch, dass die geruchlosen Gerbsäuren beim Aufbewahren kaum eine Veränderung zeigen.

Was die Constitution der untersuchten Gerbsäuren anbelangt, so kann ich mir darüber noch kein endgültiges Urtheil gestatten. Die leichte Zersetzbarkeit derselben macht es schwierig, ja mitunter unmöglich, zu entscheiden, ob der in diesen Gerbstoffen vorkommende Complex, welcher die Ellagsäure bildet, ursprünglich im Gerbstoff der Pflanze in einer entsprechenden Menge vorhanden war, oder ob nicht etwa ein Theil des Gallussäure bildenden Complexes unter der Hand in den Ellagsäurecomplex übergegangen ist. Dass auch willkürlich Gallussäure leicht in Ellagsäure umgewandelt werden kann, ist bekannt. Eben so liegt die Frage sehr nahe, ob nicht während des Lebens in der Pflanze unter Umständen der Ellagsäurecomplex in den Gallussäurecomplex übergeht und dadurch die Verschiedenheit in den Eigenschaften der Gerbsäuren bedingt ist, die man bei der Darstellung aus verschiedenem Material erlangt.

### Anhang.

Ich komme jetzt zu der Besprechung der bei der Darstellung der Myrobalanen-Gerbsäuren erwähnten krystallinischen Substanz:

Aus 4 Kilo der Steinfrüchte der Terminalia Chebula, welche ich nachträglich verarbeitet habe, konnte ich mir eine grössere Quantität der krystallinischen Substanz zur Untersuchung verschaffen.

Da diese Substanz mit den bis jetzt bekannten Körpern keine Uebereinstimmung zeigt und den ausgesprochenen Charakter einer Säure besitzt, so will ich dieselbe als Chebulinsäure bezeichnen.

Die elementare Zusammensetzung derselben kommt der Gallussäure nahe, in einigen wenigen Reactionen stimmt sie auch mit dieser überein, im Uebrigen aber ist sie so wesentlich von ihr verschieden, dass von vorn herein eine Identität beider Säuren ausgeschlossen erscheint.

Die Chebulinsäure bildet geruchlose, süss schmeckende, rhombische Prismen, die sich sehr leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwerer in Aether — 88 Theilen — und sehr schwer in kaltem Wasser — 1626 Theilen — zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit lösen. Aus einer heiss gesättigten wässrigen Lösung krystallisirt sie überaus leicht; eine alkoholische und ätherische Lösung aber giebt nach Verdunstung des Lösungsmittels nur amorphe Massen.

Die wässrige Lösung reducirt beim Kochen Fehling'sche Flüssigkeit (Gallussäure reducirt nicht). Mit Eisenchlorid entsteht eine blauschwarze Fällung (Gallussäure verhält sich ebenso), die nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sich farblos löst (Gallussäure mit gelber Farbe), und die nach abermaligem Zusatz einer sehr verdünnten  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ -Lösung eine grüne Farbe annimmt (Gallussäure hellbraune).

Eine wässrige, warm bereitete Lösung fällt Leim, kalt bereitete nicht <sup>1)</sup> (Gallussäure fällt bekanntlich nicht). <sup>2)</sup> Cy-

1) Das liegt nur daran, dass kaltes Wasser zu wenig von der Substanz aufnimmt. Löst man die Chebulinsäure unter Zuhilfenahme von Alkohol in kaltem Wasser, dann entsteht auf Zusatz von Leim eine Fällung. Diese darf nicht, wie ich mich durch Controllversuche überzeugt habe, dem Zusatz von Alkohol zugeschrieben werden.

2) Nur bei Gegenwart von Schleimsstoffen, Gummi etc. soll die Gallussäure durch Leim gefällt werden; ich habe beobachtet, dass dieses auch bei Gegenwart von Chlornatrium geschieht.

ankaliumlösung ist ohne Einwirkung (Gallussäure giebt beim Schütteln eine intensiv rosa Färbung, die beim Stehen verschwindet und nach abermaligem Schütteln wieder erscheint; dieser Farbenwechsel kann mehrmals wiederholt werden. Wird zur Chebulinsäure auch nur eine sehr geringe Menge Gallussäure hinzugefügt, so tritt beim Schütteln mit Cyankalium sofort die rosa Färbung auf).

Mit Natroncarbonat geschüttelt, wird die Lösung hellgelb, nach Zusatz einer Mineralsäure farblos (Gallussäure giebt eine smaragdgrüne Lösung, die nach Zusatz einer Säure weinroth und nach abermaligem Sättigen mit dem Alkali wieder grün wird).

Schwefelsaures Cinchonin giebt einen weissen Niederschlag (mit Gallussäure keinen). Kalkwasser giebt sogleich einen farblosen Niederschlag, welcher auf weiteren Zusatz des Reagens grün und dann blaugrün wird (bei der Gallussäure löst sich der zunächst entstandene farblose Niederschlag auf, bei weiterem Zusatz bleibt der Niederschlag ungelöst und nimmt eine hellblaue bis indigoblaue Farbe an).

Barytwasser giebt einen malachitgrünen Niederschlag (bei der Gallussäure entsteht ein hellblauer Niederschlag, der sich wieder sofort löst, bei weiterem Zusatz bleibt der Niederschlag und nimmt eine dunkelblaue Farbe an).

Goldchlorid wird in den ersten Augenblicken nicht reducirt, erst beim Stehen tritt die Reduction ein und die Flüssigkeit zeigt dann eine blauviolette Färbung (Gallussäure reducirt sofort; die Flüssigkeit wird grün).

Kupfersulfat giebt sofort einen hellgrünen Niederschlag (bei der Gallussäure entsteht der Niederschlag erst nach Zusatz von Kalilauge; Ueberschuss des letzteren löst ihn wieder).

Vanadinsaures Ammon bringt eine olivengrüne Färbung hervor; auf Zusatz von verdünnter  $H^2SO^4$  wird die Lösung zunächst grasgrün, dann farblos (bei der Gallussäure entsteht auch eine olivengrüne Färbung, die aber auf Zusatz von verdünnter  $H^2SO^4$  zunächst rothviolett, dann goldgelb wird).

Bei der Sublimation giebt die Chebulinsäure ein krystalinisches Sublimat, welches sich wie Pyrogallol verhält.

Beim Erhitzen in wässriger Lösung im Autoklaven bei  $100^\circ C.$  zerfällt die Chebulinsäure unter Aufnahme der

Elemente des Wassers in Gallussäure und eine Gerbsäure.

Das Ende der Reaction, welches nach etwa 24-stündigem Erwärmen herbeigeführt werden kann, lässt sich dadurch erkennen, dass die ursprünglich beim Erwärmen vollkommen klare, farblose, süßschmeckende Flüssigkeit hellgelb wird, einen stark adstringirenden Geschmack annimmt und beim Erkalten klar bleibt. Unverändert gebliebene Chebulinsäure würde sich beim Erkalten dieser Flüssigkeit nach einigem Stehen wieder ausscheiden.

Die Elementaranalyse der bei 100° C. getrockneten Chebulinsäure führte zu folgendem Resultat:

0,2502 Grm. Substanz gaben:

0,4650 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1268 \text{ C} = 50,68 \%$

0,0842 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0094 \text{ H} = 3,70 \%$

0,2566 Grm. Substanz:

0,4765 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1299 \text{ C} = 50,64 \%$

0,0850 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0095 \text{ H} = 3,69 \%$

0,2897 Grm. Substanz:

0,5378 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1467 \text{ C} = 50,61 \%$

0,0965 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0107 \text{ H} = 3,71 \%$ .

Aus den sich im Mittel daraus ergebenden Zahlen kann für die Chebulinsäure die Formel  $\text{C}^{28}\text{H}^{24}\text{O}^{19}$  berechnet werden.

Gefunden.	berechnet:
C = 50,64 %	50,602 %
H = 3,70 %	3,615 %
O = 45,66 %	45,783 %

Die etwa 2 Wochen über  $\text{H}^2\text{SO}^4$  und Kalk getrocknete Chebulinsäure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3040 Grm. Substanz gaben:

0,5490 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1497 \text{ C} = 49,25 \%$

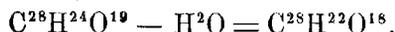
0,1120 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0125 \text{ H} = 4,10 \%$ .

Diese Zusammensetzung führt zu dem Ausdruck  $\text{C}^{28}\text{H}^{26}\text{O}^{20} = \text{C}^{28}\text{H}^{24}\text{O}^{19} + \text{H}^2\text{O}$ .

Gefunden:	berechnet:
C = 49,25 %	49,27 %
H = 4,10 %	3,81 %
O = 46,65 %	46,92 %

Die über  $\text{H}^2\text{SO}^4$  getrocknete Substanz enthält somit noch 1 Mol. Krystallwasser.

Wird die Chebulinsäure anhaltend bei  $125^{\circ}$  C. getrocknet, so spaltet sie noch 1 Mol.  $\text{H}^2\text{O}$  ab und sie geht in das Anhydrid  $\text{C}^{28}\text{H}^{22}\text{O}^{18}$  über.



Die über  $\text{H}^2\text{SO}^4$  und Kalk getrocknete Substanz verlor, bei  $125^{\circ}$  C. getrocknet, 5,18%  $\text{H}^2\text{O}$ .

0,2478 Grm. der bei  $125^{\circ}$  C. getrockneten Substanz gaben bei der Analyse:

0,4770 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1301$  C = 52,09%  
 0,0770 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0086$  H = 3,46%.

Formel:  $\text{C}^{28}\text{H}^{22}\text{O}^{18}$ .

Gefunden:	berechnet:
C = 52,09%	52,01%
H = 3,46%	3,41%
O = 44,45%	44,58%

Die bei  $110^{\circ}$  C. getrocknete Chebulinsäure hat die Zusammensetzung  $\text{C}^{28}\text{H}^{22}\text{O}^{18} + \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ .

Sie hat somit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}^2\text{O}$  mehr als das ersterwähnte Anhydrid.

0,2910 Grm. der bei  $110^{\circ}$  C. getrockneten Substanz gaben bei der Analyse:

0,5451 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1486$  C = 51,08%  
 0,0900 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0100$  H = 3,44%

0,2317 Grm. Substanz:

0,4371 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1192$  C = 51,45%  
 0,0747 »  $\text{H}^2\text{O} = 0,0083$  H = 3,59%.

Formel:  $\text{C}^{56}\text{H}^{46}\text{O}^{37}$ .

Gefunden im Mittel:	berechnet:
C = 51,26%	51,30%
H = 3,51%	3,51%
O = 45,23%	45,19%

Eine quantitative Bestimmung der Spaltungsprodukte der Chebulinsäure wurde folgendermassen ausgeführt.

1,3365 Grm. Chebulinsäure (bei  $100^{\circ}$  C. getrocknet) wurden in 40 C. c. heissem Wasser gelöst, die Lösung in eine Glasröhre eingeschmolzen und etwa 24 Stunden lang bei  $100^{\circ}$  C. erwärmt. Nach dem Zerbrechen der Glasröhre wurde die Flüssigkeit so oft mit neuen Mengen absoluten Aethers geschüttelt, bis derselbe kaum mehr etwas Krystallinisches aufnahm.

Die wässrige Flüssigkeit wurde dann nach dem Abheben des Aethers im Vacuum neben  $H^2SO^4$  verdunstet. Um aus dem Rückstande die noch etwa anhaftende Gallussäure zu entfernen, wurde derselbe mit gewöhnlichem Aether extrahirt.

Nach dem Verdunsten der vereinigten ätherischen Flüssigkeiten hinterblieb die Gallussäure in Form von sternförmig gruppirten Nadeln. Nach dem Trocknen bei  $100^\circ C.$  ergab sie an Gewicht 0,7043 Grm.; diese Menge entspricht 52,69% der angewandten Substanz.

Die nach der Extraction mit Aether restirende Gerbsäure ergab bei  $100^\circ C.$  getrocknet 0,6835 Grm. an Gewicht, welches 51,14% der angewandten Substanz entspricht.

Wie ersichtlich, geben 100 Theile Chebulinsäure 103,83 Theile Gallussäure + Gerbsäure; es hat somit eine Aufnahme von  $H^2O$  stattgefunden.

In den Reactionen gegen Leim, Eisenchlorid, Blei- und Kupferacetat, Ammoniumvanadat, Cyankalium und der Löslichkeit in 13%iger  $NaCl$ -Lösung unterscheidet sich die aus der Chebulinsäure abgespaltene Gerbsäure kaum von der direkt aus den Myrobalanen dargestellten Gerbsäure der 5-ten Fraction. In der Zusammensetzung stimmt sie aber nicht mit derselben überein.

0,3570 Grm. der aus der Chebulinsäure abgespaltenen und bei  $100^\circ C.$  getrockneten Gerbsäure gaben bei der Analyse:

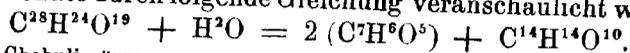
0,6418 Grm.  $CO^2 = 0,1750 C = 49,03\%$

0,1350 „  $H^2O = 0,0150 H = 4,21\%$

woraus die Formel  $C^{14}H^{14}O^{10}$  abgeleitet werden kann. 1)

Gefunden:	berechnet:
C = 49,03 %	49,123 %
H = 4,21 %	4,094 %
O = 46,76 %	46,783 %

Die Spaltung der Chebulinsäure in Gallussäure und Gerbsäure könnte durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

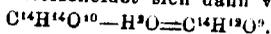


Chebulinsäure.

Gallussäure.

Gerbsäure.

1) Wird die Gerbsäure der Myrobalanen aus der 3-ten, 4-ten und 5-ten auf 14 Kohlenstoff berechnet, so kommt man zu dem Ausdruck  $C^{14}H^{12}O^9$ , welche C = 51,8%, H = 3,7%, O 44,5% verlangt; die aus der Chebulinsäure abgespaltene Gerbsäure unterscheidet sich dann von ihr durch 1 Mol.  $H^2O$ .



Dieser Gleichung zu Folge müsste die Chebulinsäure unter Aufnahme von 2,71 % Wasser 51,20 % Gallussäure und 51,51 % Gerbsäure geben; gefunden wurde dagegen 51,14 % Gerbsäure und 52,69% Gallussäure.

\* \* \*

Von den Salzen der Chebulinsäure habe ich bis jetzt das Kupfer- und Bleisalz untersucht und dabei die Menge des betreffenden Metalles, welche die Säure zu binden vermag, quantitativ bestimmt.

Zur Bereitung des Kupfersalzes wurden 0,4855 Grm. Chebulinsäure (bei 100° C. getrocknet) in alkoholhaltigem Wasser gelöst und in eine überschüssige wässrige Lösung von Kupferacetat hineingegossen. Nach dem Auswaschen des entstandenen schwarzbraunen Niederschlages mit heissem Wasser wurde derselbe bei 100° C. getrocknet. Ich erhielt 0,9800 Grm. chebulinsaures Kupfer.

0,4855 Grm. dieses Salzes gaben bei der Elementaranalyse:

0,5675 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1548 \text{ C} = 31,89 \%$

0,1030    >    $\text{H}^2\text{O} = 0,0115 \text{ H} = 2,36 \%$

Kupferbestimmung.

0,2800 Grm. des Salzes gaben 0,1015 Grm.  $\text{CuO} = 36,25 \%$ .

Aus dieser Zusammensetzung kann für das Kupfersalz die Formel  $\text{C}^{28}\text{H}^{24}\text{O}^{19}$ .  $5 \text{ CuO} = \text{C}^{28}\text{H}^{14}\text{O}^{19} \text{ Cu}^5$ .  $5 \text{ H}^2\text{O}$  berechnet werden:

Gefunden:	berechnet:
C = 31,89 %	31,668 %
H = 2,36 %	2,262 %
CuO = 36,25 %	37,418 %
O = 29,50 %	28,652 %.

Das Bleisalz hatte ich aus alkoholischen Lösungen heiss gefällt. Ich wollte mir Gewissheit verschaffen, ob auch hier, wie bei der Gallussäure und Gerbsäure, in der Wärme mehr Metall gebunden wird. Das frischgefällte Salz sieht fast farblos aus, beim Trocknen geht die Farbe in eine mehr gelblich graue über.

0,6323 Grm. Chebulinsäure gaben 2,4058 Grm. chebulinsaures Blei.

0,5175 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben nach dem Verbrennen und Oxydiren 0,3465 Grm.  $\text{PbO} = 66,95 \%$   $\text{PbO}$ .

Ein Salz von der Zusammensetzung  $C^{28}H^{14}O^{19} 6 PbO = C^{28}H^{12}O^{19}Pb^6$ . 6  $H^2O$  verlangt 66,76 %  $PbO$ .

Ein Chebulinsäure - Aethyläther, den ich analog dem entsprechenden Gallussäure-Aethyläther <sup>1)</sup> dargestellt hatte, zeigte folgende Eigenschaften:

Aus ätherischer Lösung krystallisirt er in wawellitartigen Krystallen. Ausser in Aether löst er sich auch in Alkohol und Wasser.

Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Bleiacetat giebt einen weissen Niederschlag, auf Zusatz von Kalilauge entsteht beim Schütteln eine rothe Färbung, die beim Stehen schwindet, bei abermaligem Schütteln wieder erscheint. Leim wird nicht gefällt. Mit Cyankaliumlösung entsteht eine hellrosa Färbung, die beim Stehen verschwindet, beim Schütteln mit Luft wieder erscheint. Mit Natroncarbonat geschüttelt, konnte keine Grünfärbung bemerkt werden.

Die Elementaranalyse führte zu folgendem Resultat:

0,1733 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben:

0,3547 Grm.  $CO^2 = 0,0967$  C = 55,82 %  
 0,0823 „  $H^2O = 0,0091$  H = 5,29 %

Aus dieser Zusammensetzung kann für den Chebulinsäure-Aethyläther  $C^{28}H^{20} (C^2H^5)^4 O^{19}$  berechnet werden.

Gefunden:	berechnet:
C = 55,82 %	55,67 %
H = 5,29 %	5,16 %
O = 38,89 %	39,17 %

\* \* \*

Eine Acetylverbindung wurde folgendermassen dargestellt:

1,5 Grm. Chebulinsäure wurde mit überschüssigem Acetanhydrid etwa 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Acetanhydrid's bei Luftverdünnung wurde der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Bei dem Erkalten des Alkohols schied sich die Acetylverbindung in Form eines hellgrauen Pulvers aus.

Die Verbindung löste sich sowohl in kaltem als auch in heis-

1) Annalen der Chemie und Pharmacie 1872. 163. pag. 216. Schiff. Ueber Gallussäure und Gallussäureaether.

sem Wasser nur sehr wenig. Leicht dagegen wurde sie vom erwärmten Alkohol aufgenommen. Eine mit verdünntem Alkohol warm bereitete Lösung gab mit Eisenchlorid eine schöne grasgrüne Färbung, ohne dass ein Niederschlag entstand; erst beim Erkalten trübte sich die Lösung. Mit Bleiacetat entstand ein farbloser Niederschlag, woraus geschlossen werden konnte, dass in der Acetylverbindung noch durch Metall ersetzbare H Atome vorhanden sind.

0,2455 Grm. der bei 100° C. getrockneten Acetylverbindung gaben bei der Analyse:

0,4858 Grm.  $\text{CO}^2 = 0,1325$  C = 53,97 %

0,0920 „  $\text{H}^2\text{O} = 0,0102$  H = 4,17 %.

Daraus kann für die Acetylverbindung der Ausdruck  $\text{C}^{28}$   
 $\text{H}^8 (\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^{16} \text{O}^{19}$  angenommen werden.

Gefunden:	berechnet:
C = 53,97 %	53,89 %
H = 4,17 %	4,19 %
O = 41,86 %	41,92 %.

\* \* \*

Ein Bromderivat der Chebulinsäure wurde durch Hinzufügen von Brom zu einer alkoholischen Lösung der Säure und Verdunsten dieser Flüssigkeit über  $\text{H}^2\text{SO}^4$  und Kalk dargestellt. Der Zusatz von Brom wurde so lange fortgesetzt, bis die anfangs braunrothe Flüssigkeit plötzlich in eine hellgelbe übergang.

Ich will hierbei bemerken, dass durch Fällen aus wässrigen Lösungen oder durch Zusammenreiben von Brom mit Chebulinsäure keine konstanten Verbindungen erhalten werden konnten.

Das Bromderivat stellte ein amorphes, gelbliches Pulver dar, welches durch warmes Wasser leicht in Lösung zu bringen war. Die Lösung nahm an der Luft eine hell grünlichblaue Färbung an.

Das Brom wurde nach einer Methode, welche W. Feez in Gemeinschaft mit C. Schraube und J. B. Burkhardt <sup>1)</sup> ausgearbeitet haben, bestimmt.

0,1026 Grm. des bei 100° C. getrockneten Bromderivat's wurde mit der 40-fachen Menge seines Gewichts einer trocke-

1) Zeitschrift für analytische Chemie 18 Jahrg. 1879. pag. 280.

nen Mischung von 1 Theil kohlen saurem Natron und 2 Theilen salpetersaurem Kali gemischt und langsam erhitzt. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit einer abgemessenen überschüssigen Menge einer  $\frac{1}{10}$  normalen Silberlösung versetzt und mit Salpetersäure angesäuert. Die Mischung wurde dann so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis alle salpetrige Säure entwichen war. Nach dem Erkalten wurde der Silberüberschuss durch Zurücktitriren mit Rhodankalium bestimmt. Aus dem Verbräuche des Silbers wurde 0,0408 Grm. Brom = 39,76 % berechnet.

Die Verbindung wird wahrscheinlich eine Pentabromchebulinsäure =  $C^{16}H^{19}O^{18}Br^5$ , welche 37,77 % Brom verlangt, sein.

\* \* \*

Zum Schluss möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass wir es in der Chebulinsäure höchst wahrscheinlich mit der Muttersubstanz der in den Myrobalanen vorhandenen Gerbsäuren resp. Gallussäure zu thun haben und dass dieselbe in der Pflanze neben ihren Zersetzungsprodukten anzutreffen ist. Da die Früchte der Terminalia Chebula schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen sind und man aus ihnen bisher nur Gallussäure und Gerbsäure isolirt hat, so glaube ich annehmen zu können, dass mitunter schon bei der Darstellung eine Spaltung der Chebulinsäure eingetreten und dass man als Resultat ihre Spaltungsprodukte — Gallussäure und Gerbsäure — erhalten, sie daher selbst übersehen hat.

Vielleicht wird es sich nachweisen lassen, dass auch die Gerbsäure und Gallussäure in den Galläpfeln, im Sumach etc. ihre Entstehung einer ähnlichen oder vielleicht gleichen Muttersubstanz verdanken.

## T h e s e n.

---

1. Die Güte der Gerbmaterialeu hängt ab von dem Verhältniss der löslichen Gerbsäuren zu den Phlobaphenen.
  2. In gerbsäurehaltigen Pflanzen sind stets mehrere Gerbsäuren zu erwarten.
  3. Die Spiritus und Aquae aromatacae sollten aus frischen Droguen destillirt werden.
  4. Chlorophyll kann auch im Dunkeln in der Pflanze entstehen.
  5. Die Jahresringbildung ist nicht bedingt durch den Kindedruck.
  6. Die von Rakowitsch und Jacobi zum Nachweise von Mutterkorn im Mehl empfohlenen Methoden sind zu verwerfen.
  7. Es giebt keinen absoluten Ruhezustand der Körper.
  8. Zur Bereitung von Acid. carbolica. liquefactum wird am besten Wasser verwendet.
  9. Zum Nachweis fremder Farbstoffe im Wein ist die spectroscopische Untersuchung am meisten zu empfehlen.
  10. Das Spectroskop wird für die Untersuchung der Chemikalien auf ihre Reinheit dieselbe Bedeutung erlangen, wie sie das Mikroskop für die Untersuchung der Droguen hat.
-

## Berichtigungen.

Seite	4 Zeile	24 v. o.	lies	fürchten	statt	ürchten
"	10	"	6 v. u.	"	Substanz:	" Substanz.
"	12	"	22 v. u.	"	3,97%	" 4,97%.
"	8	"	21 v. u.	"	Formel	" Formel:
"	11	"	1 v. o.	"	"	"
"	12	"	15 v. o.	"	"	"
"	13	"	1 v. o.	"	"	"
"	13	"	11 v. u.	"	"	"
"	15	"	2 v. o.	"	gaben:	" gaben
"	26	"	13 v. u.	"	Formel	" Formel:
"	26	"	7 v. u.	"	getrockneten	statt getrockneter.
"	27	"	15 v. o.	"	O=	" O—
"	30	"	9 v. u.	"	17,86%	" 17,83%
"	30	"	2 v. u.	"	65,22%	" 65,25%
"	32	"	2 v. o.	"	22,20%	" 22,22%
"	33	"	20 v. u.	"	Substanz	" Gerbsäure.
"	40	"	8 v. o.	"	2 H <sup>2</sup> O	" 2 HO <sup>2</sup>
"	44	"	14 v. u.	"	klar löslich	" klarlöslich
"	45	"	2 v. o.	"	52,14%	" 52,31%
"	45	"	3 v. o.	"	3,63%	" 3,64%
"	54	"	6 v. u.	"	geschüttelt,	" geschüttelt;
"	56	"	9 v. u.	"	1,0185 Grm.	" 1,1185 Grm.
"	56	"	8 v. u.	"	0,1675 Grm.	" 0,675 Grm.
"	57	"	15 v. o.	"	aufstellen.	" aufstellen:
"	62	"	15 v. u.	"	ebenso	" e enso
"	66	"	19 v. u.	"	gaben:	" gaben.
"	74	"	8 v. o.	"	Chamaeleon:	" Chamaeleon.
"	75	"	17 v. o.	"	3,77 C. c.	" 3,87 C. c.
"	75	"	18 v. o.	"	10,83 C. c.	" 10,73 C. c.
"	75	"	19 v. o.	"	0,03300984	" 0,03270504
"	79	"	20 v. u.	"	1,0048 Grm.	statt 1,0044 Grm.



11086