

berichten zu können. Der Einblick in das Unendlich-Kleine, den uns Physik und Chemie ermöglichen, wirkt auf das Gemüt ebenso erhebend wie der Anblick des Unendlich-Großen, wie ihn uns das Fernrohr des Astronomen bietet. Kant sagt am Schlusse seiner „Kritik der reinen Vernunft“, zwei Dinge in der Welt ließen in unserem Geiste die Ahnung eines höchsten Wesens aufdämmern, der gestirnte Himmel über uns und das Gewissen in uns. Heutzutage würde er auch die Atome anführen. Ein Rätsel bleibt aber noch übrig: Wenn der Atomkern ausgedehnt ist, muß er auch teilbar sein. Denn wir können uns nicht ein zugleich ausgedehntes und unteilbares Wesen vorstellen. So ist dem forschenden Menschengeniste keine ewige Grenze gesetzt, aber ewig eine Grenze. Denn unser Denken ist endlich und kann daher weder das Unendlich-Große, noch das Unendlich-Kleine begreifen. Dies demütige Eingeständnis wollen wir über dem Stolz über diese neuen Erkenntnisse nicht vergessen.

NB. Zur weiteren Einführung in dies Gebiet können dienen Viktor Meyer, „Probleme der Atomistik“. Vortrag auf der 67. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte 1895; Leo Grätz, „Die Atomtheorie in ihrer neuesten Entwicklung“, 6 Vorträge; A. Stock, „Ultrastrukturchemie“. [A. 20.]

## Die Färbungen tierischer Haut durch o-Vanillin und o-Protocatechualdehyd und die Aldehydgerbung.

Von Dr. OTTO GERNGROSS.

(Mitteilung aus dem techn. chem. Institut der techn. Hochschule Berlin.)

(Eingeg. am 12./3. 1920.)

Die Gerbung tierischer Haut dürfte die erste künstliche Verarbeitung eines Naturproduktes gewesen sein, welche durch den Menschen zur Deckung seiner Bedürfnisse vorgenommen wurde. Durch fortgesetzte Empirie erreichte das Gerbereigewerbe bereits in grauer Vorzeit eine ganz erstaunliche Verfeinerung und Vervollkommnung, und heute gehört es zu einem der wichtigsten und hochentwickeltesten Zweige der Großindustrie.

Trotzdem ist das Wesen der Gerbung tierischer Haut noch keineswegs erkannt. Während die Prozesse, die in anderen großen chemischen Industrien zur Handelsware führen, in ihren Grundzügen wenigstens zum großen Teil geklärt sind, ist dies bei der Lederindustrie nicht der Fall. Nicht einmal die fundamentale Frage ist bisher eindeutig entschieden: Ist das Leder — das Endprodukt der langen Reihe von Prozessen bei der Lederherstellung — eine chemische oder bloß eine „Adsorptionsverbindung“ zwischen dem Kollagen und dem Gerbematerial; erleidet die Haut bei der Gerbung überhaupt eine chemische Veränderung? Sind es vorwiegend chemische oder physikalische Vorgänge, die den Übergang der Haut in Leder bewirken?

Als das überzeugendste Argument für die rein physikalische Auffassung der Gerbvorgänge ist von den entschiedensten Vertretern der „physikalischen Richtung“ sogar der Haut überhaupt die Fähigkeit, chemisch zu reagieren, abgesprochen worden. Andererseits bemühen sich natürlich die Chemiker, welche in der Gerbung vorwiegend eine chemische Reaktion sehen, diese Behauptung, welche ihren Feststellungen allerdings sehr radikal widerspricht, zu widerlegen.

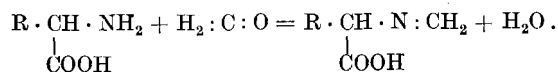
Eine der wichtigsten Stützen für die Ansicht, daß das Kollagen reaktive basische Gruppen besitze — auf diesen Fall spitzt sich nämlich meistens die Fragestellung zu, — ist aus dem Studium der Einwirkung von Formaldehyd auf Hautsubstanz gewonnen worden. E. Stiasny<sup>1)</sup> fand, daß die Haut durch Formaldehyd eine Verminderung ihres Säureaufnahmevermögens erleidet. Diese indirekt nachgewiesene Vermehrung der Acidität der Haut kann als Beweis dafür aufgefaßt werden, daß der Formaldehyd ein Verschwinden von basisch reagierenden Gruppen in ihr bewirkt.

W. Moeller<sup>2)</sup> hat zwar neuerdings diesen Versuch Stiasnys und die Folgerungen daraus als theoretisch und experimentell unhaltbar zurückgewiesen. Wie jedoch durch eine große Reihe von

Versuchen gezeigt werden konnte<sup>3)</sup>, sind die experimentellen Angaben und Schlüsse Moellers nicht zutreffend. Die Haut verhält sich tatsächlich wie eine Aminosäure bei der Formoltitration<sup>4)</sup>, bei welcher bekanntlich reaktive basische Gruppen durch Formaldehyd zum Verschwinden gebracht werden.

Überhaupt nehmen die Erörterungen über die Wechselwirkung zwischen Aldehyd und Hautsubstanz, auf welcher die Aldehydgerbung beruht, einen großen Raum in der ausgedehnten Literatur über die Theorie der Gerbung ein<sup>5)</sup>.

Nach der Meinung einiger Chemiker soll sie durch kolloidale Polymere, welche die Hautfasern umhüllen, ohne jede chemische Reaktion verursacht werden. Von manchen Chemikern der physikalischen Richtung wird der Formaldehydgerbung — wenn auch zögernd und mit Vorbehalt — eine Ausnahmestellung eingeräumt, von anderen wird sie als das Paradigma der rein chemischen Gerbung hingestellt. Sie soll im Sinne der letzteren dadurch zustande kommen, daß die basischen Gruppen der Haut mit dem Formaldehyd unter Bildung von Schiff'schen Basen etwa nach folgendem Schema reagieren:



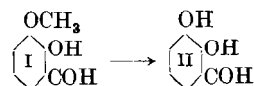
Eine gute Gelegenheit, die chemische Reaktionsfähigkeit der Haut unter besonderer Berücksichtigung der Aldehydgerbung experimentell zu prüfen, bietet nun das Studium der Einwirkung des o-Protocatechualdehyds auf die Haut.

H. Pauly und K. Lockemann<sup>6)</sup>, welche diesen Körper zuerst dargestellt und untersucht haben, stellen fest, daß er die Haut und tierische Faser gelb färbt; die Schiff'schen Basen jedoch, die er mit primären Aminen bildet, seien intensiv farbig, so z. B. das Anil blaustichig scharlachrot.

Auf diese Tatsachen macht E. Stiasny<sup>8)</sup> aufmerksam. Er deutet an, daß die Beobachtungen Paulys zu dem Schluß berechtigen, daß der Aldehyd keine Verbindung vom Charakter einer Schiff'schen Base mit der Haut bilden könne. Moeller<sup>9)</sup> verwendet das gleiche Argument in einer späteren Arbeit und hält die von Pauly und Lockemann festgestellte Eigenschaft des o-Protocatechualdehyds, die Haut bloß gelb zu färben, mit Anilin jedoch eine scharlachrote Verbindung zu bilden „für einen vollständigen Beweis dafür, daß keine Reaktion nach Art der Schiff'schen Base stattgefunden hat, und daß überhaupt keine chemische Reaktion der Aldehyde mit der Haut vor sich geht.“

Es schien lohnend, diese Frage experimentell näher zu untersuchen. Die lebhaft gefärbten Schiff'schen Basen des o-Protocatechualdehyds, welche Pauly und seine Mitarbeiter<sup>10)</sup> dargestellt haben, besitzen nämlich als basische Komponente nur primäre Amine der aromatischen Reihe. Nun kommen aber im Eiweiß nur Amine aliphatischen Charakters vor. Wenn nun auch solche Eiweißspaltungsprodukte (Aminosäuren) mit dem 2-3-Dioxybenzaldehyd Verbindungen geben würden, deren Farbe wesentlich von der der Haut erteilten abwichen, so wäre tatsächlich die Fähigkeit der Haut, mit Aldehyden zu reagieren, sehr stark in Frage gestellt.

Schon bei der Darstellung des o-Protocatechualdehyds (Formel II) aus o-Vanillin (Formel I)<sup>11)</sup>



<sup>1)</sup> O. Gerngross, Collegium 1920, Nr. 597, S. 2.

<sup>2)</sup> S. P. L. Sörensen, Biochem. Z. 7, 49 [1908].

<sup>3)</sup> Es sei auch erwähnt, daß von manchen Lederchemikern angenommen wird, daß das gerbende Prinzip bei der Sämischgerbung nicht die Trane selbst, sondern die aus ihnen durch Oxydation entstehenden Aldehyde seien. (Griffiths, Collegium 1908, 44; H. Schlosstein, Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 14, 41 [1919]; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 54), ja daß eigentlich auch jede vegetabilische Gerbung eine Aldehydgerbung sei. (Griffiths, Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 17, 450; Collegium 1918, 152), am weitesten aber geht Powarnin (Collegium 1914, 645), der die Grundanschauung ausspricht, daß die Gerbung bei allen Gerbartens stets durch einen einzigen chemischen Faktor bedingt sei, nämlich durch das aktive Carbonyl: C=O, dessen Eigenschaften „in hohem Maße diejenigen eines Aldehydcarbonyls sind“. Leider sind jedoch diese Ansichten keineswegs durch ausreichendes experimentelles Material gestützt.

<sup>4)</sup> Ber. 43, 1813 [1910].

<sup>5)</sup> Collegium 1910, 301.

<sup>6)</sup> Collegium 1918, 66; Chem. Zentralbl. 1918, II, 234.

<sup>7)</sup> Ber. 43, 1813 [1910]; Liebigs Ann. 383, 233 [1911].

<sup>8)</sup> Der Firma Haarmann & Reimer, Holzminden und der Chem. Fabrik von Heyden, Radebeul, bin ich für kostenlose Überlassung von einmal 40 und einmal 100 g o-Vanillin, wodurch die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht wurde, zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> Es sei darauf hingewiesen, daß neuerdings mehrere Forscher, so besonders in ihren neuesten Arbeiten L. Michaelis und P. Rona, Biochem. Z. 97, 57 [1919], festgestellt haben, daß zumindest bei Adsorbenzien, welche Elektrolyte sind, die Adsorption genau so verlaufe, wie sie auf Grund der chemischen Natur von Adsorbens und Adsorbendum zu erwarten ist. Sie halten es für vorteilhafter, nicht die Oberfläche als den Sitz einer besonderen nicht chemischen Kraft, welche die Adsorption veranlaßt, zu betrachten, sondern die Adsorptionserscheinungen auf chemische Affinitäten zurückzuführen. Daß dies für die Haut als ein amphoterer Adsorbens zutrifft, habe ich im Collegium 1920, Nr. 597, S. 2, gezeigt; denn Formaldehydleder betätigt, da es infolge Ausschaltung basischer Gruppen des Kollagens saurer ist, als nicht vorbehandelte Haut, eine verminderte Adsorption gegen Säuren, eine erhöhte gegen Alkalien.

<sup>2)</sup> Collegium 1908, 132; Chem. Zentralbl. 1908, I, 2214.

<sup>3)</sup> Collegium 1919, Nr. 593, S. 270.

stellt es sich zunächst heraus, daß die Ansicht oder Beobachtung Moellers, der o-Protocatechualdehyd erteile der Haut einfach seine eigene Farbe, eine irrig ist. Während der Aldehyd in festem Zustand schwefel- also fahlgelb, seine Lösung in Wasser grüngelb und in verdünnter alkoholischer Lösung blaßgelb ist, zeigen die Hände, die auch nur in flüchtige Berührung mit Lösungen des interessanten Körpers gekommen sind, eine sehr echte leuchtende goldgelbe Farbe. Während Papier und Baumwolle, selbst mit alkalischer Lösung des Aldehyds getränkt, nur eine unbedeutende Gelbfärbung annehmen, wird eine Probe Hautpulver aus einer beinahe farblosen, stark verdünnten 20% igen alkoholischen Lösung der Substanz intensiv goldgelb gefärbt.

Es handelt sich also hier offenbar um keine einfache Adsorptionserscheinung, sondern um eine chemische Reaktion, wie sie an Wolle und Seide durch R. Nietzki und E. Burckhardt<sup>12)</sup> und P. Pfeiffer und F. Wittka<sup>13)</sup> mit ammoniakalischer Fuchsin- und essigsaurer Tetrabromphenolphthaleinesterlösung beobachtet wurde.

Ich wählte zu meinen synthetischen Versuchen<sup>14)</sup> als basische Komponente zunächst den Glycylglycynester, da das Kollagen der Haut ja als hauptsächlichsten Baustein Glykokoll aufweist. Die Umsetzung zu der gewünschten Schiffischen Base, dem 2,3-Dioxybenzylidenglycylglycynester der Formel  $(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , geht beim Mischen äquimolekularer Lösungen der Komponenten in absolutem Alkohol glatt vonstatten.

Das Kondensationsprodukt, eine schön krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 120,5°, zeigt eine leuchtend goldgelbe Farbe, die eine außerordentliche Ähnlichkeit mit der o-Protocatechualdehydfärbung der Haut, aber etwas geringere Intensität als diese besitzt.

Da ich festgestellt hatte, daß auch das o-Vanillin imstande ist, die Haut zu färben, allerdings weniger echt und intensiv als der o-Protocatechualdehyd — die Farbe ist grünstichiggelb — bereitete ich in analoger Weise aus o-Vanillin den 2-Oxy-3-methoxybenzylidenglycylglycynester der Formel:  $(\text{OH})(\text{CH}_3\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , vom Schmelzpunkt 118°. Auch hier starke Ähnlichkeit mit der entsprechenden Hautfärbung.

Ich wählte nun zu meinen weiteren Versuchen solche Eiweißbausteine, welche neben der aliphatischen Aminogruppe auch eine aromatische Komponente enthielten, um von vornherein dem Zweifel zu begegnen, daß vielleicht der Benzolkern der Seitenkette einen wesentlichen Einfluß auf die Färbung der Schiffischen Base auszuüben vermöge. Mit d-1-Phenylalaninester entstanden sowohl mit o-Protocatechualdehyd als mit o-Vanillin ölige Kondensationsprodukte, die bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Dahingegen ergab der Versuch mit o-Protocatechualdehyd und l-Tyrosinmethylester<sup>15)</sup> eine prächtige krystallinische, eigelbe Schiffische Base der Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$  vom Schmelzpunkt 144°. Also selbst eine auxochrome Phenolgruppe in der Seitenkette ist nicht imstande, die Farbe über Eigelb hinaus zu vertiefen, und ich denke, daß damit die Einwände, welche in Hinsicht auf die Verschiedenheit der Hautfärbungen und der Farbe der von Pauly dargestellten Schiffischen Basen gegen die Reaktivität des Kollagens gemacht wurden, als erledigt zu betrachten sind.

Da durch die H. Pauly'sche Reaktion nachgewiesen ist<sup>16)</sup>, daß in der Haut eine reaktive freie Imidogruppe, nämlich die des Histidins vorhanden ist, versuchte ich, ob vielleicht diese mit dem Aldehyd zu reagieren vermag und also für die Hautfärbung mit den beiden Körpern verantwortlich zu machen wäre. Verschiedene Versuche, den o-Protocatechualdehyd mit freier Imidazolbase oder dem  $\alpha$ -Ezo-Benzoyl-l-Histidinester<sup>17)</sup> in Reaktion zu bringen, hatten jedoch keinen Erfolg. Falls also — was ich jedoch, wie weiter unten begründet wird, auch nach meinen bisherigen Versuchen nicht für erwiesen halte — die fragliche Hautfärbung wirklich durch Bildung von Schiffischen Basen zu erklären ist, müßte man mit einiger Bestimmtheit die Anwesenheit freier primärer Aminogruppen im Kollagen annehmen.

Es bot sich hier auch die Gelegenheit, das Problem der Formaldehydgerbung noch etwas weiter zu verfolgen.

Wenn nämlich tatsächlich im Formaldehydleder wenigstens ein Teil der reaktiven basischen Gruppen der Haut besetzt und ausgeschaltet ist, und diese Gruppen die Ursache für die Färbung mit den Aldehyden bilden, so sollte dieses Leder nur in geringem Maße oder gar nicht mehr imstande sein, mit o-Protocatechualdehyd unter Farbstoffbildung zu reagieren. Eine Reihe von Versuchen zeigte tatsächlich in ganz unverkennbarer Weise, daß mit Formaldehyd vorbehandeltes Hautpulver sich nur ganz schwach im Vergleich zu gewöhnlichem Hautpulver mit den beiden Phenolaldehyden färbt.

Die geringe, leicht auswaschbare Färbung, die auch bei dem Formaldehydlederpulver auftrat, wies lediglich die unscheinbare Körperfarbe der Aldehyde auf und nicht den veränderten tiefen leuchtenden Farbenton der normalen Hautfärbung. Diese Tatsache ist von Wichtigkeit. Sie erledigt den möglichen Einwand, daß die verringerte Färbung des Aldehydleders nur durch eine ganz allgemein verringerte Adsorptionsfähigkeit des Adsorbens zu erklären ist. Wäre dieser Einwand richtig, so würde wohl eine verringerte Farbenintensität, nicht aber eine vollkommene Änderung der Nuance verständlich sein.

Ich versuchte ferner, ob sich das Formaldehydleder auch durch geringere Farbstoffbildung mit diazobenzolsulfosaurem Natrium<sup>18)</sup> auszeichne. Das wäre im bejahenden Falle ein Beweis dafür gewesen, daß in diesem Leder auch die basische Iminogruppe des Imidazolringes substituiert und für die Farbstoffbildung ausgeschaltet sei. Nach meinen oben mitgeteilten Versuchen mit Imidazol und o-Protocatechualdehyd war das von vornherein wenig wahrscheinlich. Es zeigte sich auch wirklich, daß die formalinbehandelte und die nicht präparierte Haut in ganz gleicher Weise mit der Diazolösung kuppelte. Ich glaube, daß dies zugleich ein neuer Beweis gegen die Panzertheorie der Aldehydgerbung<sup>19)</sup> ist, welche u. a. das verminderte Aufnahmevermögen des Formalinleders in bezug auf Säuren durch eine schützende Hülle von Formaldehydpolymeren erklärt, welche im Formaldehydleder die Hautfaser umkleiden soll. Diese Hülle sollte, wenn sie wirklich bestünde, doch in gleicher Weise wie gegen Säuren auch gegen die Diazolösung Schutz bieten.

Interessant war es endlich, zu untersuchen, ob der o-Protocatechualdehyd auch gerbend wirken könne. Moeller<sup>20)</sup> schreibt zwar: „Irgend einen Gerbeffekt kann man überhaupt nicht mit diesem Körper erzielen.“ Dies ist aber nicht der Fall. Unter Anwendung einer sogar recht verdünnten wässrigen alkoholischen Lösung von o-Protocatechualdehyd und eines geringen Sodazusatzes, wie er bekanntlich auch bei der Formalingerbung<sup>21)</sup> nötig ist, erhält man ein recht ansehnliches, dem Formaldehydleder nicht viel nachstehendes Produkt von braungelber Farbe, von gutem Griff und befriedigender Lagerbeständigkeit.

Leider sind diese Ergebnisse jedoch nicht ganz so eindeutig aufzufassen, wie es nach dem bisher Mitgeteilten der Fall zu sein scheint. Ich erwähne dies deshalb ausdrücklich, um die Notwendigkeit zu zeigen, bei einem so komplizierten Problem, wie es die Gerbung ist, so kritisch wie möglich zu Werke zu gehen.

Sowohl der o-Protocatechualdehyd als auch das o-Vanillin besitzen nämlich außer dem Aldehydcharakter auch den von Phenolen, und es erhebt sich die bisher nicht beachtete Frage, inwieweit die Aldehyd- oder die Phenolgruppe dieser Verbindungen für die Färbung und Gerbung der Haut verantwortlich zu machen sind. Daß die Haut mit den beiden Substanzen chemisch zu reagieren vermag, sei es nun unter Bildung eines Salzes oder einer Schiffischen Base, muß allerdings als entschieden und zwar im positiven Sinne entschieden gelten.

Die Frage nach der Gerbung bewirkenden Gruppe im o-Protocatechualdehyd ließ sich mit einiger Sicherheit beantworten. Es ist bekannt, daß Benzaldehyd und andere aromatische Aldehyde keine Gerbwirkung besitzen, während hingegen Brenzkatechin, das o-Dioxybenzol, gerbende Eigenschaften hat<sup>22)</sup>. Da nun unser Aldehyd ein o-Dioxybenzaldehyd ist, so kann man im voraus vermuten, daß direkt oder indirekt die Dioxy- und nicht die Aldehydgruppe die Gerbwirkung verursache.

Die Entscheidung ließ sich durch einen Vergleich der Gerbwirkung von o-Vanillin und o-Protocatechualdehyd und mit Hilfe der Bestimmung der Wasserbeständigkeit nach W. Fahrion<sup>23)</sup> treffen. Das o-Vanillin, das wohl die Aldehydgruppe, aber keine Dioxygruppe besitzt, gerbt nicht. Somit ist wohl die Dioxygruppe für die Gerbwirkung des o-Protocatechualdehyds verantwortlich zu machen. Ein vergleichender Gerbversuch mit Guajakol und Brenzkatechin, die im selben Konstitutionsverhältnis zueinander stehen wie o-Vanillin und o-Protocatechualdehyd, brachte eine weitere Stütze für diese Anschauung.

Die Gerbversuche wurden mit 10 g Hautpulver in 84 ccm Wasser und äquivalenten Mengen der Substanzen in 36 ccm Alkohol und allmählichem Zusatz von 35 ccm einer etwa  $\frac{1}{5}$ -n. Sodalösung durchgeführt. Nach 24 stündigem Stehen wurde das Hautpulver abgesaugt und jedesmal mit rund 6 l Wasser gewaschen und an der Luft zur Gewichtskonstanz getrocknet.

<sup>18)</sup> Collegium 1920, Nr. 597, S. 9.

<sup>19)</sup> W. Moeller, Collegium 1918, 32, 345.

<sup>20)</sup> Collegium 1918, 66; Chem. Zentralbl. 1918, II, 234.

<sup>21)</sup> J. und E. Pullman, D. R. P. 111 408 [1898]; Chem. Zentralbl. 1900, II, 609.

<sup>22)</sup> R. O. Herzog, J. Adler, Kolloid-Z. 2, Supplement-Heft II [1908]; L. Meunier, A. Seyewetz, D. R. P. 206 957; Chem. Zentralbl. 1909, I, 1212.

<sup>23)</sup> Chem.-Ztg. 32, 888 [1908].

<sup>12)</sup> Ber. 30, 175 [1897].

<sup>13)</sup> Chem.-Ztg. 40, 357 [1916].

<sup>14)</sup> Die genauen experimentellen Daten und Analysen werden an anderer Stelle veröffentlicht.

<sup>15)</sup> Im Kollagen der Haut ist Tyrosin nicht enthalten.

<sup>16)</sup> O. Gerngross, Collegium 1920, 2.

<sup>17)</sup> O. Gerngross, Z. physiol. Chem. 108, 56 [1919].

Tabelle I.

Hautpulver, behandelt mit	Wasser %	Asche %	Wasserl. %	W. B.	Farbe der Haut- pulver- proben
0,548 g o-Proto- catechualdehyd	15,7	2,7	66	20	orangegelb
0,608 g o-Vanillin	15,8	1,6	82,5	0	gelb
0,44 g Brenz- catechin	17,1	1,9	43,8	46	graubraun
0,496 g Guajacol	17,9	1,8	81,3	0	farblos

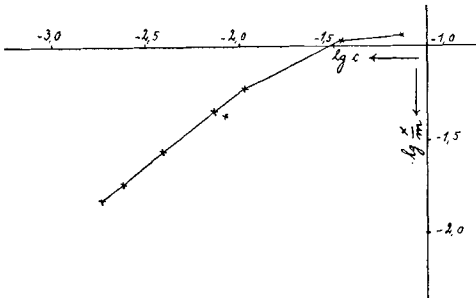
Viel schwieriger ist die Beantwortung der Frage, ob die beschriebenen Hautfärbungen eine Folge der Phenol- oder der Aldehydgruppen sind. Die Färbversuche mit Formaldehydleder sind zwar ein neuer und sicherer Beweis dafür, daß reaktive basische Gruppen des Kollagens und zwar wahrscheinlich Aminogruppen durch Formaldehyd ausgeschaltet werden — der Imidazolring bleibt intakt —, daß also die Haut mit ihren Aminogruppen ähnlich wie eine Aminosäure reagiere. Aber diese Ausschaltung der basischen Gruppen verhindert in gleicher Weise die Salzbildung mit Säuren wie die Bildung Schiffischer Basen, so daß für die unmittelbare Entscheidung der Frage: Salzbildung oder Schiffische Basenbildung nichts gewonnen ist. Ich habe daher, um vielleicht auf anderem Wege einer Lösung dieser Frage näher zu kommen, Adsorptionsversuche mit Hautpulver und den beiden Phenolaldehyden gemacht.

Die Aufnahme der beiden Phenolaldehyde durch die Haut läßt sich bequem quantitativ verfolgen, da beide in 20–30% iger alkoholischer Lösung, welche allerdings eine Normalität von 0,025 nicht wesentlich übersteigen darf, gegen Phenolphthalein mit Barythydratlösung wie einbasische Säuren titrierbar sind<sup>24</sup>). Durch Vorversuche wurde zunächst die Umkehrbarkeit des Vorganges und die zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Hautpulver und Phenolaldehydlösung nötige Zeit ermittelt.

Tabelle II.

Mit 100 ccm o-Vanillinlösung 2 Stunden geschüttelt.

Angewandte Menge Hautpulver- trockensubstanz in g	$\gamma =$ Anfangskonzentra- tion in Milliäqui- valenten je ccm	$c =$ Gleichgewichts- konzentration in Milliäquivalenten je ccm	$\frac{x}{m} =$ durch 1 g Hautsubst. adsorbierte Menge in Milliäquivalenten
4,3225	0,0025	0,00181	0,01573
4,3225	0,00332	0,00241	0,01874
4,3225	0,0050	0,00384	0,02633
4,3225	0,00934	0,00730	0,04720
4,3225	0,0100	0,00796	0,04558
4,3225	0,01306	0,01045	0,06016
4,3225	0,03812	0,03346	0,1078
4,3225	0,07224	0,06728	0,1147



Figur 1<sup>25</sup>).

Es ergab sich nun, wie aus Tabelle II und III und Fig. 1 und 2 ersichtlich ist, daß in sehr niedrigen Konzentrationsgebieten sich die Phenolaldehyde zwischen Haut und wässriger alkoholischer Brühe entsprechend der Freundlich'schen<sup>26</sup>) Adsorptionsgleichung  $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{1/n}$  verteilen.

Aber schon bei Gleichgewichtskonzentrationen von etwa 0,007 Milliäquivalenten im ccm angefangen, krümmt sich die durch Logarithmieren der Werte von  $c$  und  $\frac{x}{m}$  erhaltene Gerade und zeigt die

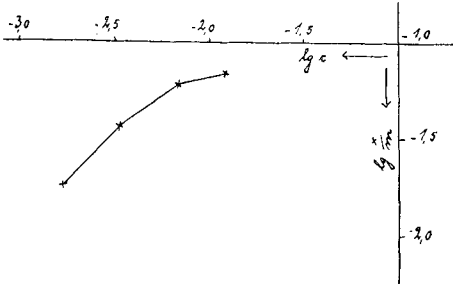
Tendenz, sich zur log. c-Achse parallel zu stellen, eine Erscheinung, wie wir sie auch bei der Aufnahme von Salzsäure aus wässriger Lösung durch Haut<sup>27</sup>), die ohne Frage als chemische Reaktion aufzufassen ist, sehen, während organische Säuren genau der Adsorptionsisotherme folgen<sup>28</sup>).

Interessant ist es aber, daß selbst bei den größten Verdünnungen, in denen sich das typische Bild der „Adsorption“ (besonders deutlich in Fig. 1) ergibt, die mit o-Vanillin und o-Protocatechualdehyd behandelte Haut deutlich die wiederholt beschriebene, durch bloße „Adsorption“ nicht erklärbare Änderung der Farbennuance zeigt. Ohne Frage ist dies so aufzufassen, daß trotz Adsorptionsisotherme in diesen niedrigsten Konzentrationsgebieten eine chemische Reaktion zwischen Haut und den Phenolaldehyden stattfindet.

Tabelle III.

Mit 100 ccm Protocatechualdehydlösung 2 Stunden geschüttelt.

Angewandte Menge Hautpulver- trockensubstanz in g	$\gamma =$ Anfangskonzentra- tion in Milliäqui- valenten je ccm	$c =$ Gleichgewichts- konzentration in Milliäquivalenten je ccm	$\frac{x}{m} =$ durch 1 g Hautsubst. adsorbierte Menge in Milliäquivalenten
4,3225	0,0025	0,00172	0,001804
4,3225	0,0050	0,00335	0,03679
4,3225	0,00975	0,00697	0,06109
4,3225	0,01566	0,01252	0,07265



Figur 2<sup>25</sup>).

Zusammenfassung.

1. Die Tatsache, daß o-Protocatechualdehyd auf tierischer Haut eine gelbe Färbung, mit Anilin eine scharlachrote Verbindung gibt, wurde als Einwand gegen die Ansicht, daß Aldehyde mit Haut Verbindungen vom Charakter einer Schiff'schen Base bilden können, geltend gemacht. Es wurde in der vorliegenden Arbeit jedoch durch synthetische Versuche gezeigt, daß Eiweißabbauprodukte (Glycylglycinester und Tyrosinester) mit dem o-Protocatechualdehyd Schiff'sche Basen geben, deren Farbe mit den durch o-Protocatechualdehyd und o-Vanillin hervorgerufenen Hautfärbungen übereinstimmen. Der Einwand ist demnach hinfällig.
2. Formaldehydleder zeigt bei der Einwirkung von Lösungen von o-Protocatechualdehyd und o-Vanillin nicht die auffallenden Färbungen wie gewöhnliche Haut, ein Zeichen, daß im Formaldehydleder die mit den Phenolaldehyden Farbstoff bildenden Gruppen — es sind dies wahrscheinlich Aminogruppen — besetzt sind.
3. Formaldehydleder reagiert mit einer Lösung von Diazobenzol-sulfosaurem Natrium genau wie nicht präparierte Haut unter Blutrotfärbung. Es ist das ein Zeichen dafür, daß einerseits die Imidogruppe des Imidazolringes des Histidins in Formalinleder nicht durch Formaldehyd substituiert ist, und andererseits keine Umhüllung und Isolierung der Faser durch Formaldehydpolymere stattgefunden hat.
4. Protocatechualdehyd ist ein Gerbmittel, wenn auch ein nicht besonders starkes, ebenso wie das ihm verwandte Brenzcatechin, während o-Vanillin und Guajacol nicht gerben. Es wird daraus geschlossen, daß die gerbenden Eigenschaften im o-Protocatechualdehyd nicht durch die Aldehyd-, sondern durch die Dioxygruppe bewirkt werden.
5. Das Verhältnis zwischen Gleichgewichtskonzentration und Adsorption bei der Einwirkung wässriger alkoholischer Lösungen der Phenolaldehyde auf Haut entspricht nur in den niedrigsten Konzentrationsgebieten der Freundlich'schen Adsorptionsgleichung. Aber auch bei Anwendung dieser großen Verdünnungen zeigt die auftretende Färbung der Haut trotz der Adsorptionsisotherme eine chemische Reaktion an. Ob diese Färbung durch Salz-bildung oder Bildung Schiff'scher Basen zustande kommt, konnte nicht mit Bestimmtheit entschieden werden. [A. 38.]

<sup>24</sup>) H. Pauly, K. Schübel, K. Lockemann, Liebigs Ann. **383**, 289 [1911].

<sup>25</sup>) Um Raum zu sparen, wurde in den Diagrammen der Schnittpunkt der Koordinaten von 0 auf -1 verlegt.

<sup>26</sup>) H. Freundlich, Z. f. physik. Chem. **57**, 386 [1907].

<sup>27</sup>) V. Kubelka, Kolloid.-Z. **19**, 172 [1916]; H. R. Procter Kolloidchem. Beihfte **2**, 250 [1911]; H. R. Procter, Wilson, Journ. of the Chem. Soc. **109**, 307 [1916].

<sup>28</sup>) Kubelka, Collegium **1915**, 389.