

Aus diesen Versuchen, über welche demnächst in Liebig's Annalen ausführliche Mittheilungen publicirt werden sollen, scheint mir in Bezug auf die bei den Perkin'schen Synthesen verlaufende Reaktion zu folgen:

1. Dass die Condensation nicht, wie von Perkin und seitdem allgemein angenommen wird, zwischen dem Aldehyd und dem Anhydrid, sondern zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz erfolgt und das Anhydrid nur die Rolle des wasserentziehenden Agens spielt. Bei den obigen Versuchen hätte sonst Zimmtsäure entstehen müssen. Diese Versuche sind entscheidender als die umgekehrten von Perkin, der aus Benzaldehyd, Propionsäureanhydrid und essigsauerm Natrium Phenylcrotonsäure erhielt, weil Wechselwirkungen zwischen Propionsäureanhydrid und essigsauerm Natrium jedenfalls wahrscheinlicher, als zwischen Essigsäureanhydrid und bernsteinsauerm Natrium sind;

2. dass bei diesen Reaktionen nicht gleich Wasserabspaltung, sondern zunächst eine Condensation nach Art der Wurtz'schen Aldolbildung stattfindet. Es wird uns sehr wahrscheinlich gelingen, durch Einwirkung von essigsauerm Natrium auf Bittermandelöl unter geeigneten Versuchsbedingungen als erstes Produkt Phenylmilchsäure zu erhalten. Da diese aber, wie ich gezeigt habe, ausserordentlich leicht unter Wasserabspaltung in Zimmtsäure übergeht, so muss bei der Art, wie die Synthesen ausgeführt werden, anstatt derselben Zimmtsäure entstehen.

Strassburg, den 7. August 1881.

342. C. Etti: Ueber Lävulin in der Eichenrinde.

[Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth in Wien.]

(Eingegangen am 10. August.)

Hrn. C. Böttinger's Notiz über den Zucker der Eichenrindegerbsäure im diesjährigen 13. Hefte, S. 1598, veranlasst mich in Kürze auf das Vorkommen von Lävulin in der Eichenrinde aufmerksam zu machen und zugleich darauf hinzuweisen, wie es gekommen sein mag, die Eichenrindegerbsäure als Glycosid anzusprechen.

Aus seiner Abhandlung in Liebig's Annalen 202, 269, geht deutlich hervor, dass Hr. Böttinger Eichenrindegerbsäure in Substanz, zur Analyse verwendbar, nicht in Händen hatte. Er behandelte den Rückstand des weingeistigen Eichenrindeauszuges, aus welchem er zuvor die in Aether löslichen Bestandtheile und das in Wasser unlösliche Phlobaphen nach dem Abdampfen entfernt hatte, sofort in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure und erhielt nach Beseitigung der letzte-

ren aus dem Filtrate Eichenroth, Quercit und einen zuckerhaltigen Syrup, aus welchem er nach seiner neuesten Angabe gewöhnlichen Traubenzucker abscheiden konnte. Hr. Böttinger hielt es nicht für nothwendig, vor der Spaltung aus gedachtem Rückstande die Eichenrindengerbsäure in reinem Zustande darzustellen, und zwar aus dem Grunde, weil er seinen eigenen Worten nach der Meinung ist, der Rückstand des weingeistigen Auszuges der Eichenrinde bestehe nach der Behandlung mit Aether „wesentlich aus zwei Bestandtheilen, von welchen sich der eine in Wasser leicht löst, — Gerbsäure — der andere in Wasser unlöslich ist — Phlobaphen.“ Wenn diese Anschauung richtig ist, so können die von Hrn. Böttinger nach der Spaltung aufgefundenen Substanzen, Eichenroth, Quercit, Traubenzucker und ein syrupförmiger Zucker bloss von der Gerbsäure abstammen — Veranlassung genug, um letztere als ein Glycosid anzusehen.

Diesem Schlusse widersprechend konnte aus Gerbsäure¹⁾, welche ich mit Hilfe von Essigäther aus einem weingeistigen Auszuge der Eichenrinde isolirte, kein zuckerartiger Körper weder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, noch durch Einwirkung von erprobtem Emulsin abgeschieden werden.

Da es mich interessirte, die Ursache aufzufinden, welche die Veranlassung geben konnte, dass von Anderen zuckerhaltige Eichenrindengerbsäure gewonnen wurde, so unternahm ich eine Untersuchung, die dahin zielte, womöglich sämtliche Bestandtheile der Eichenrinde kennen zu lernen. Von den Resultaten dieser Untersuchung will ich in möglichster Kürze Folgendes mittheilen.

Entfernt man aus einem weingeistigen Auszuge der Eichenrinde

1) durch Ausziehen mit Aether Gallussäure, ein amorphes, grünlichbraunes Terpenharz, einen amorphen Bitterstoff und etwas von der vorhandenen Ellagsäure,

2) durch oftmaliges Ausschütteln mit Essigäther die Gerbsäure und:

3) nach dem Abdampfen durch Abfiltriren den grössten Theil des in Wasser wenig löslichen Phlobaphens,

so erhält man ein Filtrat, aus welchem, nachdem durch Erwärmen desselben mit reinem Bleicarbonat der noch gelöste Gerbstoff als unlösliche Bleiverbindung vollständig beseitigt ist, folgende Substanzen gewonnen werden können: Quercit, Lävulin, geringe Mengen eines nicht krystallisirbaren, syrupartigen, durch Aetzkalk fällbaren, bei gewöhnlicher Temperatur reducirungsfähigen, süß schmeckenden Zuckers und eines in Weingeist schwer-, in Wasser leichtlöslichen, rothen, amorphen Farbstoffs. Nachdem Quercit durch Fällen mit Bleiessig

¹⁾ Monatshefte der Chemie I, 262.

entfernt war, konnte aus dem rückständigen Syrup niemals selbst nach ungefähr ein Jahr langem und zeitweiligem Stehen bei -8° C. ein krystallinischer Körper aufgefunden werden. Die Trennung¹⁾ des Traubenzuckers vom Quercit durch Lösen in heissem Alkohol halte ich nicht für zuverlässig, indem letzterer ebenfalls von diesem Lösungsmittel aufgenommen wird, besonders wenn Lävulose und Lävulin auch nur in sehr geringer Menge anwesend sind. Da übrigens Quercit und Traubenzucker viele Eigenschaften gemeinschaftlich haben, so können bloss die Analyse und die Bestimmung des Schmelzpunktes eines jeden dieser Körper für sich mit Bestimmtheit die Frage beantworten, ob beide gegenwärtig sind. Ich finde, dass der sonst ziemlich schwer lösliche und deshalb leicht krystallisirende Quercit sich aus einer lävulin- und lävulosehaltigen, selbst sehr concentrirten Lösung nur allmählich während längerer Zeit ausscheidet und auch neben Lävulin schon in der Kälte in starkem Weingeist löslich ist. Lävulin ist in der Eichenrinde in viel grösserer Menge vorhanden, als der Quercit und wurde mit den ganz gleichen Eigenschaften auf die nämliche Weise dargestellt, wie es von Dieck und Tollens aus den Topinamburknollen gewonnen und in Liebig's Annalen, 198, 228, beschrieben wurde.

Das Vorkommen des Lävulins in der Eichenrinde scheint mir die alleinige Ursache gewesen zu sein, dass Diejenigen²⁾ Zucker finden konnten, welche den Gerbstoff zum Zwecke seiner Darstellung aus einem Auszuge der Eichenrinde mit Bleiacetat fällten und ihn im bleifreien Zustande in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure behandelten.

Bekanntlich sind die voluminösen Bleiniederschläge sehr schwierig vollkommen auszuwaschen. In Folge dieses Umstandes ist auch Lävulin, obgleich ungemein löslich in Wasser, nach meiner Erfahrung selbst nach fleissigem, mehrere Tage währenden Auswaschen nicht aus dem Bleiniederschlag vollständig herauszubringen, muss daher, auch wenn das Blei durch die bekannten Mittel entfernt ist, in mehr oder wenig grösserer Quantität ein stetiger Begleiter des Gerbstoffs bleiben und diesen nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zuckerhaltig erscheinen lassen.

Somit ist die Bereitung einer von Lävulin und Quercit freien Gerbsäure aus der Eichenrinde die erste und unumgänglichste Bedingung, um entscheiden zu können, ob sie zu den Glycosiden zu rechnen sei.

Ischl, den 8. August 1881.

¹⁾ C. Böttinger, diese Berichte XIV, 1599.

²⁾ Monatshefte der Chemie l. c.