

163. C. Böttiger: Ueber Eichenholzgerbsäure.

(Eingegangen am 11. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn A. Pinner.)

Unter der Bezeichnung Eichenholzextract gelangt die Gerbsäure des Eichenholzes in den letzten Jahren in grossen Massen in den Handel. Der Extract bildet eine dicke braune, mehr oder weniger zähflüssige Masse, welche sich beim Behandeln mit kaltem Wasser unter Hinterlassung eines gelbgrauen Pulvers mit brauner Farbe löst. Um dieses Pulver möglichst zu entfernen, verdünnt man die Lösung stark mit Wasser (1 Theil Extract, 20 Theile Wasser), lässt gut absitzen und filtrirt.

Brom erzeugt in der Lösung, obwohl es in Reaction tritt, keinen Niederschlag oder doch nur eine erst nach längerem Stehen hervortretende sehr geringe gelbe flockige Fällung. Zur Abscheidung der Gerbsäure aus ihrer Lösung benutzte ich das in diesen Berichten XVII, 1503 von mir angegebene Verfahren. Zu dem Ende wurde die Lösung der Gerbsäure auf dem Wasserbade zuletzt unter Umrühren gerade so weit eingedampft, dass der kalt gestellte Rückstand zerrieben werden konnte, das feine Pulver hernach mehrere Stunden im Trockenschranken des Wasserbades mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Es geht in Lösung und wird in eine Acetylverbindung umgewandelt.

Enthält die Lösung der Eichenholzgerbsäure, was öfters der Fall ist, Farbstoff, sogenanntes Phlobaphen, so löst sich dieser nicht in Essigsäureanhydrid auf, obgleich er acetylirt wird. Derselbe löst sich auch in dieser Form nicht in Eisessig. Da die Acetylverbindung der Eichenholzgerbsäure in beiden Solventien löslich ist, so gelingt ihre Abscheidung zwar leicht aber durch das Digeriren mit warmem Eisessig verliert sie selbst Acetyl. es muss — falls sie von dem acetylirten Farbstoff zu trennen ist — das durch Eintragen der Lösung in Wasser gefallte Product nochmals mit Essigsäureanhydrid behandelt werden.

Die Lösung der Acetylverbindung in Essigsäureanhydrid wird in lebhaft bewegtes Wasser eingetröpfelt, wodurch die Acetylverbindung selbst als hellgraulichweisses, schweres Pulver abgeschieden wird, welches mit Wasser digerirt und gewaschen wird, bis das ablaufende Wasser durchaus neutral reagirt. Nach diesem Verfahren erzielte ich beispielsweise aus 163 g des oben erwähnten Trockenrückstandes 158 g Acetylverbindung. Sie wird zuerst an der Luft getrocknet. Luftrocken geworden, riecht sie anfangs nach Essigsäureanhydrid und enthält diesen Stoff unzweifelhaft lose gebunden. Durch Einstellen der Substanz in den Exsiccator verschwindet dieser Geruch. Uebrigens ist das Acetyl keineswegs fest gebunden, die an der Luft stehende Substanz verliert solches im Verlaufe von Wochen und Monaten in Form von Essigsäure.

Die Aceteichenholzgerbsäure löst sich weder in Wasser noch in kaltem Alkohol. Sie löst sich auch nicht in kochendem absoluten Alkohol, wird aber von diesem zersetzt und nach dem Verlust von Acetylgruppen gelöst. Der Körper löst sich in Essigäther, Chloroform, Eisessig, Acetessigäther, Brenztraubensäure, Lävulinsäureäther und in kalter concentrirter Schwefelsäure; in dieser unter Abspaltung sämmtlicher Acetylgruppen. Denselben Effect bewirkt, wenn auch viel langsamer, concentrirte Salzsäure, wenn einige Tropfen derselben zur kalten Eisessiglösung der Acetverbindung gefügt werden. Durch den Einfluss der anorganischen Säuren wird die zunächst entstehende Gerbsäure in Anhydrid umgewandelt, welches wie die Gerbsäure selbst in Alkohol löslich ist. Das Anhydrid lässt sich durch Erhitzen mit alkoholischem Kali und Jodäthyl auf 130° im geschlossenen Rohre in graubraun gefärbten Aethyläther umwandeln, leicht löslich in Alkohol und Essigäther, unlöslich in verdünnter Natronlauge, die ihn allmählich verseift. Der Aethyläther bläht beim Erhitzen unter Schmelzen stark auf, stösst charakteristisch riechenden Rauch und hochsiedendes Öl, dessen unter 240° siedende Theile Abkömmlinge des Brenzcatechins enthalten, aus. Er ist gegen Permanganat relativ beständig und wird von Brom aus der Chloroformlösung als Öl ausgefällt, welches Brom addirt und substituiert enthält. Das Anhydrid selbst wird von Brom in einen gelben, wasserunlöslichen Stoff umgewandelt.

Die Aceteichenholzgerbsäure löst sich nicht in kalter verdünnter Sodalösung, allmählich unter Abspaltung von Acetyl in heißer Sodalösung; diese Zersetzung und Lösung bewirkt Natronlauge ziemlich rasch. Wird die Acetverbindung im Reagensrohr erhitzt, so bläht sie stark auf und stösst scharf riechende Dämpfe aus. Beim Kochen mit stark verdünnter Salzsäure wird sie ebenfalls zersetzt, sie geht zunächst in Gerbsäure, diese weiterhin in einen rothen Farbstoff, welcher in Alkohol unlöslich ist, über. Wird sie dagegen mit starker Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 140° erhitzt, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Essigsäure, Kohlensäure, Methyl in Form von Chlormethyl in einen dunkel gefärbten Stoff.

Bestimmt man den Acetylgehalt der lufttrockenen aber noch etwas nach Essigsäuren-anhydrid riechenden Verbindung, so findet man 43 bis 44 pCt. Acetyl. Nachdem die Verbindung mehrere Tage (2—3) im Exsiccator gelegen hat und geruchlos geworden ist, enthält sie eine geringere Menge Acetyl, wie folgende Angaben belegen.

0.649 g Substanz lieferten 0.328 g pyrophosphorsaure Magnesia, entspricht 39.15 pCt. Acetyl.

0.4652 g Substanz lieferten 0.2335 g pyrophosphorsaure Magnesia, entspricht 38.88 pCt. Acetyl.

0.4829 g Substanz lieferten 0.216 g pyrophosphorsaure Magnesia, entspricht 38.6 pCt. Acetyl.

Dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung besitzt auch die Acetvallonengerbsäure. 0.6642 g Acetvallonengerbsäure lieferten 0.3302 g pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 38.51 pCt. Acetyl.

Die Elementaranalyse der Aceteichenholzgerbsäure lieferte folgendes Resultat:

0.1817 g Substanz lieferten 0.5591 g Kohlensäure entsprechend 54.3 pCt. Kohlenstoff und 0.1172 g Wasser entsprechend 4.62 pCt. Wasserstoff.

Diese Resultate führen zur Formel $C_{25}H_{22}O_{14}$, aufgelöst $C_{15}H_7(C_2H_3O)_5O_9$, welche die Werthe verlangt Kohlenstoff = 54.9 pCt., Wasserstoff = 4.02 pCt., Acetyl = 39.38 pCt.

Schmelzendes Kali oxydirt und verbrennt die Aceteichenholzgerbsäure grössttentheils; es liessen sich neben Essigsäure nur sehr kleine Mengen Protocatechusäure und ein Phenol gewinnen, dessen Natur ich nicht erkannte. Es wird von essigsaurem Blei nicht aus der wässrigen Lösung gefällt. Diese wird nach dem Versetzen mit Höllenstein und Erwärmen stark reducirt, giebt mit Eisenchlorid dunkle Färbung, welche auf Zusatz von Sodalösung in Blauviolett umschlägt.

Zur Umwandlung der Aceteichenholzgerbsäure in die Eichenholzgerbsäure hat sich am besten bewährt zweistündiges Erhitzen mit Wasser auf 135° im geschlossenen Rohre und öfteres Umschütteln. Zwar bleibt so noch eine kleine Menge der zunächst zu einer weissen Masse schmelzenden Acetverbindung übrig, aber die erzeugte Gerbsäure selbst fängt erst eben an in Anhydrid überzugehen, welches ein in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches braunes Pulver darstellt. Die Gerbsäurelösung wird zur Verjagung der Essigsäure bei 25° nicht übersteigender Temperatur wiederholt unter Zusatz von Wasser abgedampft, der Rückstand zur Entfernung eines Alkalosalzes, welches durch die Einwirkung der Gerbsäure auf das Glas erzeugt wurde, in absolutem Alkohol aufgenommen, welcher bei niederer Temperatur verdampft wird. Der wieder in Wasser aufgenommene Rückstand wird in den Exsiccator gebracht und die klare Lösung verdunstet. Sie trocknet zu einer spröden Masse aus, welche zerrieben ein licht gelbbraunes Pulver darstellt. Die Eichenholzgerbsäure ist hygroskopisch und in Wasser leicht löslich. Ihre wässrige Lösung giebt mit Brom keine Fällung, mit überschüssiger Natronlauge einen braunen Niederschlag, mit essigsaurem Blei eine starke, schwach gelblich weisse Fällung. Mit Leimlösung entsteht darin eine flockige weisse Fällung. Mit den Lösungen der alkalischen Erden entstehen erst nach dem Zusatz von Ammoniak Niederschläge.

Die exsiccatorgetrocknete Eichenholzgerbsäure wurde mit folgendem Resultat analysirt.

0.192 g Substanz lieferten 0.3401 g Kohlensäure und 0.0766 g Wasser entsprechend 48.3 pCt. Kohlenstoff und 4.43 pCt. Wasserstoff.

0.2402 g Substanz lieferten 0.0939 g Wasser entsprechend 4.40 pCt. Wasserstoff.

0.1961 g Substanz lieferten 0.3509 g Kohlensäure und 0.0790 g Wasser entsprechend 48.8 pCt. Kohlenstoff und 4.42 pCt. Wasserstoff.

Aus diesen Resultaten leitet sich die Formel $C_{15}H_{16}O_{11}$ ab, welche die Werthe verlangt 48.39 pCt. Kohlenstoff und 4.30 pCt. Wasserstoff.

Die Formel $C_{15}H_{16}O_{11}$ ist aufzulösen in $C_{15}H_{12}O_9 + 2H_2O$, denn die exsiccatortrockene Eichenholzgerbsäure verliert ohne Eigenschaftsänderung beim Erhitzen auf 100° ein Molekül Wasser, bei weiterem Erhitzen auf 135° noch ein Molekül Wasser.

0.4659 g Substanz lieferten bei 100° 0.0236 g Wasser entsprechend 5.08 pCt.

0.677 g Substanz lieferten bei 100° 0.0332 g Wasser, auf 135° weiter erhitzt in's Gesammt 0.062 g Wasser entsprechend 4.90 pCt. Wasser resp. 9.3 pCt. Wasser.

Berechnet für 1 Molekül Wasser 4.84 pCt., für 2 Moleküle Wasser 9.67 pCt.

Die Aceteichenholzgerbsäure ist der Einwirkung des Broms nach den verschiedensten Richtungen hin unterworfen worden. So behandelte man sie beispielsweise mit viel Brom in der Kälte und im Einschlussrohr bei 120° . In einem Gemisch von Wasser und Brom ist sie nicht löslich, während sich in demselben Acetsumachgerbsäure und Tannin auflösen. Sie wurde endlich mit Wasser und Brom im Rohr auf 130° erhitzt. Auf die Resultate dieser Operationen soll hier nicht näher eingegangen werden. Ich bemerke nur, dass die Resultate der letzten Erwähnten zur Erkenntniss führten, dass die Eichenholzgerbsäure der Hauptsache nach dieselben Bestandtheile enthalten muss, welche in der Dibromeichenrindegerbsäure, der Hemlockgerbsäure, der bromirten Terra japonica oder Gambirgerbsäure enthalten sind. Aus all' diesen Körpern¹⁾ wird eine Substanz gewonnen, welche sowohl bei der Behandlung mit Alkalien, als auch bei der Destillation mit Wasser viel Bromoform²⁾ abspaltet. Neben diesem, aber in viel kleinerer Menge entsteht noch ein flüchtiger, bromhaltiger, wasserlöslicher Körper von den Eigenschaften des Dibromaldehyds. Endlich wurde, aber bis jetzt nur aus den Rindengerbstoffen Tetrabrombrenzcatechin gewonnen. Dieses ist am leichtesten zu erhalten durch brüskes Bromiren des in Chloroform suspendirten Gambiroths.

0.3645 g Substanz lieferten 0.6417 g Brom entsprechend 74.92 pCt. Brom. Berechnet 75.12 pCt. Brom.

¹⁾ Es entsteht auch Dibromessigsäure.

²⁾ In vereinzelten Fällen war es möglich geringe Mengen Pentabromaceton zu isoliren. Das verwendete Brom ist rein gewesen. Zur Ausarbeitung dieser überaus gefährlichen Reaction bedarf es eines besonderen Apparates. Siehe Benedikt, Ann. Chem. 189.

Zu der in Chloroform gelösten Aceteichenholzgerbsäure wurde Brom gefügt. Es scheidet sich sehr allmählich ein dickflüssiger Körper ab, welcher gleichzeitig Brom addirt, als auch substituiert enthält. Er wurde zunächst mit Chloroform, dann gründlich mit Schwefliger Säure und Wasser behandelt, wodurch er in ein hellgelbes Pulver übergeht, welches sich leicht in verdünnter Sodalösung, in Chloroform, in absolutem Alkohol, Essigäther und auch in concentrirter Schwefelsäure, darin jedoch unter Abspaltung von Essigsäure auflöst. Der Körper spaltet beim Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 140° unter Umwandlung in einen dunklen Stoff, Kohlensäure, Essigsäure und Methyl, letzteres als Chlormethyl ab. Das in dem Körper enthaltene Brom ist nicht fest gebunden, denn es spaltet sich schon theilweise ab, wenn er mit Wasser und Magnesia gekocht wird.

Die analytischen Bestimmungen, welche mit Substanz verschiedener Darstellung ausgeführt wurden, lassen erkennen, dass der Körper wesentlich ein Monobromderivat ist, welches eine Acetylgruppe enthält, dem ein bromreicherer Stoff beigemischt ist. Eine Trennung dieser Stoffe erwies sich als unausführbar. Es wurden gefunden 21.3 pCt. Brom und 23.5 pCt. Brom, 11.7 pCt. resp. 11.43 pCt. Acetyl. Die Formel $C_{15}H_{10}Br(C_2H_3O)O_9$ würde 17.5 pCt. Brom und 9.41 pCt. Acetyl verlangen. Durch mehrstündigtes Erwärmen der Lösung des Körpers in Essigsäureanhydrid im Wasserbade wird ein acetylreicher Stoff erzeugt, welcher sich weder in Wasser, noch in absolutem Alkohol, noch in verdünnter Soda auflöst. Die Acetylbestimmung ergab 38.25 pCt. Acetyl, doch kommt ein Theil desselben auf Rechnung des abgespaltenen Broms.

Das vorhin erwähnte Monoacetyl derivat kann leicht in einen bromreicheren Stoff umgewandelt werden. Man fügt zur Chloroformlösung zunächst Brom, nimmt das ausfallende Oel durch Zusatz von etwas Eisessig auf und erwärmt auf 40—45°. Nach dem Verdunsten des Chloroforms in niedriger Temperatur und Behandeln des Rückstands mit Wasser und Schwefliger Säure gelangt man zu einem gelben Stoff, welcher 45.89 pCt. Brom enthält und der Zusammensetzung $C_{15}H_7Br_4(C_2H_3O)O_9$ entspricht. Doch ist die Ausbeute¹⁾ ziemlich gering, weil durch die Abspaltung der letzten Acetylgruppe ziemlich viel eines bromreichen wasserlöslichen Körpers entsteht.

Die vorstehende Untersuchung giebt die Eichenholzgerbsäure in der Zusammensetzung als Digallussäuremethyläther zu erkennen; sie zeigt aber, dass ihre Constitution ganz verschieden sein muss von der

¹⁾ Die durch die Einwirkung von trockenem Brom aus der Aceteichenholzgerbsäure hervorgehenden, noch acetylenhaltenden Stoffe besitzen etwa 43 pCt.

des Tannins, welches sich wesentlich anders gegen Brom, gegen Alkalien¹⁾ und gegen Schimmel¹⁾ verhält. Doch lässt sich über die Constitution der Eichenholzgerbsäure zur Zeit nichts Bestimmteres aussagen.

Worms, den 10. März 1887.

164. A. Horstmann: Ueber den Einfluss der doppelten und ringförmigen Bindung auf das Molecularvolum.

(Eingegangen am 9. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung²⁾ findet J. W. Brühl das Ergebniss seiner früheren Untersuchungen von Neuem bestätigt, dass die Molecularrefraction der Kohlenstoffverbindungen durch jede sog. doppelte Bindung um einen constanten Betrag erhöht werde, und er hebt gleichzeitig besonders hervor³⁾, dass ringförmige Bindungen keinen Einfluss auf das Lichtbrechungsvermögen ausüben. Es scheint unbeachtet geblieben zu sein, dass die Art der Kohlenstoffbindungen auch auf das Molecularvolum in demselben Sinne einwirkt. Der Nachweis ergiebt sich aus den Beobachtungen von Lossen und Zander über die Molecularvolume der Hydräre aromatischer Kohlenwasserstoffe⁴⁾. Die genannten Forscher haben sich selbst schon über die Frage, wenn auch mit einiger Zurückhaltung, ausgesprochen. Nachdem ich aber gezeigt habe⁵⁾, dass man berechtigt ist, die Molecularvolume ebensowohl bei gleichen Temperaturen als bei den Siedepunkten zu vergleichen, steht ein reicheres Beobachtungsmaterial zu Gebote, welches jene Folgerung in weiterem Umfange bestätigt. Das analoge Brühl'sche Ergebniss veranlasst mich, die betreffenden Thatsachen, welche ich für einen anderen Zweck übersichtlich zusammengestellt hatte, hier mitzutheilen und näher zu besprechen.

Man erkennt den Einfluss der Bindungsart des Kohlenstoffes auf das Molecularvolum, wenn man das Augenmerk auf den Volumzuwachs richtet, welcher durch die Aufnahme von Wasserstoff in ungesättigte

¹⁾ Es bildet sich Gallussäure.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 235, 1.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 235, 65.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 109.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 1579.