Ueber reine Galläpfelgerbsäure.

Von

Julius Löwe.

Ungeachtet der verdienstvollen Arbeiten, welche seit mehreren Decennien über diesen Gegenstand erschienen, sind wir doch bis heute noch im Zweifel, welche Ansicht von den vielen über die Zusammensetzung der Galläpfelgerbsäure die zutreffende ist und die Thatsache der Bildung von Gallussäure aus dieser am ungezwungensten deutet. Strecker fasste diese Säure bekanntlich als Glycosid auf, Wetherill als isomer mit der Gallussäure, Mulder, Robiquet, Rochleder, Hlasiwetz, Schiff und Andere als Digallussäure oder Anhydrid der Gallussäure. Nach Pelouze's Versuchen hingegen über das Absorptionsvermögen der Galläpfelgerbsäure für reines Sauerstoffgas unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Gallussäure lag die Vermuthung nahe, dass die Gallussäure durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Galläpfelgerbsäure entstehe, während nach meiner früher ausgesprochenen Ansicht die Galläpfelgerbsäure ein Oxydationsproduct der Gallussäure zu sein, scheine *). Wenn man auch heute mit allem Grund mehr Gewicht auf die Auffassung der Galläpfelgerbsäure als Digallussäure legt, als auf die anderen ausgesprochenen Meinungen, so sind es doch sicherlich nicht die analytischen Resultate, welche für solche Annahme die Unterlage bilden, sondern vielmehr das Experiment, nach welchem Galläpfelgerbsäure sich beim Kochen mit verdünnten mineralischen Säuren zum grössten Theile in Gallussäure überführen lässt, denn ein Wasserstoffgehalt von 3,7 (statt 3,10 Proc.), welchen fast alle Verbrennungs-Analysen ergeben, ist sicherlich kein Beweis für eine solche Voraussetzung, und ein solches analytisches Ergebniss kann ebensowenig in die Reihe der Versuchsfehler eingewiesen werden, da bei

*) Da sich Gerbsäure neben Ellagsäure bei Behandlung mit Arsensäure bildet.

einem genauen Arbeiten sich die Schwankungen in engeren Grenzen bewegen. Ich meine, der Beweis: dass Galläpfelgerbsäure durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Gallussäure sich umsetzt, müsste mit befriedigenderer Uebereinstimmung, als bis jetzt, auch durch die Analyse beizubringen sein, um weitere Bedenken von dieser Anschauung fern zu halten; wenigstens lohnt es sich gewiss der Mühe, dem Grunde dieser Nichtübereinstimmung nachzuspüren.

Wenn wir uns bei einem Körper, wie die Galläpfelgerbsäure, die bereits einem so eingehenden Studium unterzogen wurde, noch in solchem Zweifel befinden, um wie weit mehr wächst derselbe, sobald wir unseren Blick auf die übrigen Körper der Familie lenken. Hier ist jeder Schritt auf dem Gebiete noch unsicherer, jeder Schluss noch vager. Wenn man daher schon bestrebt ist Methoden aufzustellen, welche zureichend erscheinen, den Gerbstoffgehalt verschiedener Gerbmaterien festzustellen, so verstehe ich nicht, welche Zuverlässigkeit solche Bestimmungen beanspruchen, denn so viel wird sicherlich in Zukunft zweifellos bewiesen werden, dass der Gerbstoff der Galläpfel nicht identisch ist mit dem des Sumachs, der des Sumachs nicht mit dem des Kino und der des Kino nicht mit dem des Catechu und der Eichenrinde. Vorerst bleibt noch die Hauptaufgabe der Wissenschaft: die Reindarstellung, die Isolirung der Körper, welche wir nach ihren Eigenschaften berechtigt sind, zu dieser Familie zu zählen. Haben wir einmal erst darüber zutreffende Resultate von verschiedenen Forschern erlangt, sind die vorgeschlagenen Methoden der Reindarstellung als bewährt und die analytischen Ergebnisse als übereinstimmend befunden worden, so werden die ferneren Versuche weniger trügerische Resultate liefern. Wenn bei irgend einer Untersuchung die Immediat-Analyse Schwierigkeiten aufthürmt, so ist es bei der Reingewinnung der Körper dieser Familie, denn alle Untersuchungsmethoden sind hier in einen engen Kreis gewiesen. Von Lösungsmitteln nehmen hier Alkohol und Aether immer den ersten Platz ein, denn wässrige Auflösungen lassen eine Verdampfung durch künstliche Wärme ohne Befürchtung einer Zersetzung nicht zu und für freiwillige Verdampfung unter Mithilfe des luftverdünnten Raumes und der concentrirten Schwefelsäure sind unsere Mittel für grössere Flüssigkeitsmengen unzureichend, ganz abgesehen von dem ungeheuren Aufwand an Zeit, den derartige Verfahren beanspruchen.

Es war deshalb bei der vorstehenden Untersuchung über die Reindarstellung der Galläpfelgerbsäure schon Bedacht zu nehmen auf die Auf-

findung eines neutralen Lösungsmittels, welches^r den wässrigen Auflösungen der Galläpfelgerbsäure die Säure schneller und vollkommener beim Schütteln entzieht, als dieses beim Aether der Fall ist. Das Wünschenswertheste leistet in dieser Beziehung der Essigäther, denn er bedarf bei Anwendung einer selbst mässigen Menge nur eines einmaligen Schüttelns, um concentrirten wie verdünnten wässrigen Auflösungen der Gallusgerbsäure jeden Gehalt von Gerbstoff zu entziehen. Durch Abziehen und Abdestilliren nach der Klärung lässt sich die Galläpfelgerbsäure leicht und schnell gewinnen und ich zweifle kaum, dass sich dieses Lösungsmittel mit Vortheil schon bei der Extraction der Säure aus den Galläpfeln anwenden liesse. Aus der weiteren Eigenschaft der Galläpfelgerbsäure durch Kochsalz aus wässrigen Auflösungen fast vollständig ausgefällt zu werden, wurde unter Beihülfe von Essigäther nützliche Verwendung gezogen.

Bei eingehender Prüfung der in dem Handel vorkommenden besseren Sorten Tannins hat sich ergeben, dass dieselben schon vorzugsweise aus reiner Galläpfelgerbsäure bestehen, fast ausschliesslich nur verunreinigt mit wechselnden Mengen von Gallussäure.

Zuerst war die Frage zu entscheiden, ob die reine Galläpfelgerbsäure sich beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in Gallussäure und Zucker spaltet. Zur Erledigung dieses wurden 120 Grm. Galläpfelgerbsäure (durch Fällung aus conc. wässriger Lösung mittelst Aethers gewonnen) in 1200 CC. Wasser, mit einem Gehalt von 2 Proc. Schwefelsäure, gelöst und diese Flüssigkeit 8 Tage immer unter Ersatz des verdampfenden Wassers auf freiem Feuer bis nahe zum Sieden erhitzt. Die Auflösung färbte sich während dieser Operation merklich dunkler und schied mit der Zeit kleine Mengen bräunlich gefärbter krystallinischer Ellagsäure aus. Nach Ablauf genannter Zeit wurde filtrirt und das Filtrat erst mit kohlensaurem Blei digerirt und zuletzt mit einem schwachen Ueberschuss von Bleizucker in der Siedehitze ausgefällt und durch feinen Flanell abgossen. Das schwach gelb gefärbte Filtrat nebst dem gesammelten Waschwasser wurde unter Zusatz von kohlensaurem Blei auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand zerrieben und mit grösseren Mengen Alkohols von 90 Proc. wiederholt ausgekocht. Diese filtrirte weingeistige Lösung blieb in einem verschlossenen Kolben 48 Stunden stehen, nach welcher Zeit sich ein gelblich gefärbter Bleiniederschlag noch in geringer Menge gebildet hatte. Nach ausgeführter Filtration wurde das aufgelöste Blei durch Einleiten von Schwefelwasser-

stoffgas entfernt, der Weingeist abdestillirt und der gebliebene amorphe braungelbe Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und wieder neben Schwefelsäure verdampft.

Die ganze Menge dieses Rückstandes betrug nach zwei Versuchen mit je 120 Grm. Tannin nicht über 1,5 Grm., derselbe ist ohne Veränderung unter Braunfärbung in wässriger Lösung kaum einzudampfen und löst sich dann nur theilweise noch selbst in kochendem Weingeist auf. Mit Bleisalzen und essigsauerm Eisen gibt er keine Reaction, wird jedoch in der weingeistigen Lösung durch Aether gefällt, und ebenso durch eine weingeistige Kalilösung, ohne dass jedoch die letztere Fällung die syrupartige Beschaffenheit zeigte, wie unter gleichen Verhältnissen der Traubenzucker. Glycerin-Kupferoxyd-Natron wird schon in der Kälte schneller in gelinder Wärme in dessen wässriger Lösung reducirt, ohne dass diese Reaction ein Beweis für die Gegenwart von Traubenzucker sein soll, denn man kann wohl fragen: welche organische Substanzen bewirken unter gleichen Umständen keine Reaction? Die Elementaranalyse ergab von der bei 100° C. getrockneten Substanz im Mittel bei nur drei Versuchen $C = 40,00$ $H = 4,78$. Für Traubenzucker vermag ich fragliche Substanz nicht anzusehen, sondern ich halte dieselbe für ein secundäres Derivat der Galläpfelgerbsäure, welches einem genauen Studium noch zu unterziehen ist und mit der von Streckker aufgestellten Formel für die Galläpfelgerbsäure nicht im Einklang steht.

Der nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure durch Ausfällen mit Bleizucker gewonnene Niederschlag wurde, nach dem Zurückstellen einer kleinen Menge, mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse in der Siedehitze zersetzt, filtrirt, das Filtrat mit dem Rest des Bleisalzes aufgeköcht, durch dichten Flanell gegossen, durch Schwefelwasserstoffgas das Blei entfernt und diese Lösung zur Krystallisation eingedampft, worauf sich nach mehreren Tagen ein dicker Brei von krystallisirter Gallussäure aus derselben abschied. Die Verzögerung der Krystallisation wird hier meist noch durch die Gegenwart von einem kleineren Theile unzersetzt gebliebener Galläpfelgerbsäure bewirkt, ungeachtet das anfängliche Kochen mit verdünnter Schwefelsäure so lange unterhalten wurde.

Aus diesem Grunde entstehen denn auch in der Mutterlauge sowohl mit Leimlösung wie mit den wässrigen Lösungen der Alkaloide Reactionen und man kann diesen unzersetzt gebliebenen Antheil in Substanz nachweisen, wenn man die Mutterlauge durch Eintragen von festem Kochsalz davon befreit, wodurch sich nach einigen Tagen die Lösung klärt und

ein halbflüssiger, etwas dunkler gefärbter Niederschlag zur Ausscheidung kommt, welcher nach dem Abwaschen mit concentrirter Kochsalzlösung, Aufnahme in Wasser und Schütteln mit Essigäther u. s. w. mit allen Eigenschaften der Gallusgerbsäure zu gewinnen ist.

Ich bringe im Nachfolgenden die verschiedenen Methoden zur Besprechung, deren ich mich zur Reindarstellung der Galläpfelgerbsäure bediente, oder nach welchen ich wenigstens die Erzielung eines Reinproductes hoffen durfte, und an diese gereiht zugleich die analytischen Resultate, welche von den auf diese Art gewonnenen Proben erlangt wurden.

I. Darstellung reiner Galläpfelgerbsäure mittelst Dialyse.

120 Grm. trockenes Tannin, durch Füllen der concentrirten wässrigen Lösung mittelst Aethers gewonnen, wurden in Weingeist von 90 Proc. aufgenommen und diese Flüssigkeit in eine geräumige mit Weingeist gut ausgelaugte neue Thonzelle gebracht und letztere in eine dickwandige mit Weingeist von gleicher Stärke gefüllte Flasche eingesenkt unter Beachtung, dass die äussere Flüssigkeitsschichte einige Linien höher stand, als diejenige in der Thonzelle. Nach dieser Aufstellung wurde die Flasche mit einem massiven Kautschukstopfen fest verschlossen, welcher in der Mitte durchbohrt war und dessen Durchbohrung eine dickwandige, mit einem Hahne versehene Glasröhre ausfüllte, welche letztere mit der Luftpumpe in Communication stand. Die Evakuirung sollte einerseits bezwecken, die Luft so weit als thunlich zu entfernen, um ihre mögliche Einwirkung in Folge der längeren Dauer des Verfahrens abzuschwächen, andererseits sollte durch sie die Dialyse beschleunigt werden, da mit Entfernung der in der Thonzelle haftenden Luftbläschen die Berührungspunkte vermehrt und der Austausch beider Flüssigkeitsmengen erleichtert wird. Der auf diese Art gehandhabte Apparat wurde an einem dunklen Orte 10 — 12 Tage aufgestellt. Nach Ablauf dieser Zeit war die äussere Flüssigkeit tief gelb gefärbt und nach dieser Färbung war zu schliessen, dass eine grössere Portion Substanz in ihr aufgenommen sein musste. Der Inhalt der Flasche wurde daher ausgegossen und durch neuen Weingeist ersetzt, um diese Operation für gleiche Zeit fortzusetzen. Die abgegossene Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen, der syrupähnliche Rückstand in Aether aufgenommen, dieser dann ebenfalls abgezogen, dieser zweite Rückstand mit wenig Wasser verflüssigt und der hartnäckig anhaftende Aether durch mässiges Erwärmen entfernt. Nach völligem Erkalten wurde

filtrirt, das Filtrat in flachen Schalen aufgefangen und neben Schwefelsäure an einem dunklen Orte der Inhalt der Lösung ausgetrocknet. Nach völligem Austrocknen blieb eine hellgelbe, leicht abspringende geruchlose Masse, die fein zerrieben ein festes weisses Pulver darstellte, mit Wasser aufquoll und sich leicht in grosser Menge mit hellgelber Farbe klar in diesem auflöste. Eine Probe auf einem Uhrglase bei 120° C. getrocknet, bis kein wahrnehmbarer Gewichtsverlust mehr eintrat, lieferte beim Verbrennen unter einem Strome von Sauerstoffgas nachstehendes Zahlenergebniss:

	I.	II.	III.
Genommene Substanz =	0,3448 Grm.	0,3470 Grm.	0,350 Grm.
Gefunden CO_2 =	0,6560 <	0,655 <	0,660 <
C =	0,1789 <	0,1786 <	0,180 <
% =	51,600	51,469	51,430.
Gefunden H_2O =	0,1174 Grm.	0,1164 Grm.	0,1160 Grm.
H =	0,0134 <	0,0129 <	0,013 <
% =	3,782	3,726	3,715.

Mittel:

$$\text{C} = 51,499 \%$$

$$\text{H} = 3,748 \%$$

Die nach weiteren 8 Tagen dialysirte zweite Portion der Lösung, auf dieselbe Art gewonnen, lieferte nachstehende Resultate:

	I.	II.	III.
Genommene Substanz =	0,268 Grm.	0,331 Grm.	0,3174 Grm.
Gefunden CO_2 =	0,5064 <	0,620 <	0,6006 <
C =	0,1381 <	0,1707 <	0,1636 <
% =	51,530	51,571	51,606.
Gefunden H_2O =	0,0908 Grm.	0,1088 Grm.	0,1078 Grm.
H =	0,01009 <	0,01208 <	0,01198 <
% =	3,765	3,652	3,774.

Mittel:

$$\text{C} = 51,569 \%$$

$$\text{H} = 3,730 \%$$

Die dritte Portion führte zu folgendem Zahlenergebniss:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Gen. Subst. =	0,3424 Grm.	0,4034 Grm.	0,299 Grm.	0,316 Grm.	0,4336 Grm.
Gef. CO_2 =	0,641 <	0,762 <	0,566 <	0,597 <	0,820 <
C =	0,1748 <	0,2078 <	0,1543 <	0,1628 <	0,2236 <
% =	51,506	51,512	51,605	51,519	51,568.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Gef. H_2O =	0,1136 Grm.	0,1374 Grm.	0,0994 Grm.	0,1056 Grm.	0,148 Grm.
H =	0,0126 «	0,0152 «	0,0110 «	0,0117 «	0,0164 «
% =	3,686	3,787	3,692	3,712	3,791.

Mittel:

$$C = 51,542 \%$$

$$H = 3,734 \%$$

II. Darstellung von reiner Galläpfelgerbsäure mittelst Aethers.

120 Grm. der besten Sorte käuflichen Tannins wurden fein zerrieben mehrere Monate neben Schwefelsäure zum völligen Austrocknen gestellt, da alles Tannin des Handels noch erhebliche Mengen von gebundenem Wasser enthält. Darauf wurde der ganze Antheil in eine gut ausgetrocknete Flasche gefüllt, mit einer grösseren Menge von wasserfreiem Aether übergossen und bei verschlossener Flasche öfters gut durchgeschüttelt. Das Tannin zerfliesst nicht, wenn es selber, sowie der Aether, völlig wasserfrei ist, sondern bleibt als trockenes Pulver zurück, wenn der Aether in geringerer Menge vorhanden, als wie zur völligen Verflüssigung nothwendig, überhaupt ist die Löslichkeit der wasserfreien Galläpfelgerbsäure in wasserfreiem Aether durchaus nicht unbedeutend. Die Flasche blieb mehrere Tage unter zeitweisem Umschütteln stehen, wo dann der Aether tief gelb gefärbt war. Mittelst eines Hebers, in Art einer Spritzflasche, liess sich der Aether fast vollständig abziehen und konnte so durch neue Mengen desselben wasserfreien Lösungsmittels ersetzt werden, welche Operation sich etwa fünfmal wiederholte. Die abgezogenen klaren Aetherportionen wurden nach und nach mit 50 bis 60 CC. Wasser im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt, wodurch sich nach der Klärung drei Schichten bildeten, nämlich eine lichtgelbe ätherische aufschwimmende, eine mittlere kaum gefärbte wässrige und nach unten eine gelbgefärbte syrupartige. Letztere wurde durch den Hahn des Scheidetrichters auf flache Glasschalen abgossen und neben Schwefelsäure zum Erstarren gebracht. Nach längerem Austrocknen zeigte diese Probe ganz dieselbe Farbe und Beschaffenheit wie die durch die Dialyse dargestellten Antheile. Es ist die nach vorstehender Weise gewonnene Galläpfelgerbsäure schon von Strecker für rein angenommen und zu seinen Analysen benutzt worden. Die Resultate der Analyse der bis 120° C. getrockneten Substanz, wie ich sie erhalten, sind nachfolgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Gen.Subst. =	0,402 Grm.	0,319 Grm.	0,332 Grm.	0,375 Grm.	0,287 Grm.	0,382 Grm.
Gef. CO_2 =	0,763 <	0,603 <	0,628 <	0,709 <	0,542 <	0,722 <
C =	0,208 <	0,1644 <	0,1712 <	0,1934 <	0,1478 <	0,197 <
% =	51,766	51,536	51,539	51,573	51,500	51,570.
Gef. H_2O =	0,1324 Grm.	0,104 Grm.	0,111 Grm.	0,124 Grm.	0,196 Grm.	0,124 Grm.
H =	0,0147 <	0,0116 <	0,0124 <	0,0137 <	0,0107 <	0,0138 <
% =	3,657	3,636	3,735	3,672	3,728	3,613.

Mittel:

$$\text{C} = 51,580 \%$$

$$\text{H} = 3,674 \%$$

Von dem in Aether löslichen Theile der drei genannten Schichten wurde der abgezogene Aether abdestillirt, der Rückstand von Syrupconsistenz in wenig Wasser aufgenommen und diese Auflösung zur Entfernung der Gallussäure mehrere Male mit Aether geschüttelt. Der wässrige Theil blieb zum Austrocknen neben Schwefelsäure stehen und lieferte dann bei der Verbrennung nachstehende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.
Genommene Subst. =	0,460 Grm.	0,341 Grm.	0,452 Grm.	0,3036 Grm.
Gefunden CO_2 =	0,8704 <	0,645 <	0,858 <	0,573 <
C =	0,2374 <	0,176 <	0,234 <	0,1563 <
% =	51,609	51,613	51,769	51,482.
Gefunden H_2O =	0,151 Grm.	0,115 Grm.	0,152 Grm.	0,102 Grm.
H =	0,0118 <	0,0128 <	0,017 <	0,01138 <
% =	3,652	3,754	3,761	3,731.

Mittel:

$$\text{C} = 51,618 \%$$

$$\text{H} = 3,726 \%$$

Der in der Flasche noch befindliche Rest des Tannins, von welchem die vorstehenden Proben abgezogen waren, wurde noch einige Male mit Aether behandelt, allein diese Lösungen wurden nicht mit Wasser geschüttelt, da sie als befreit von Gallussäure angesehen werden konnten, sondern der Aether von ihnen abdestillirt, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung wiederum neben Schwefelsäure ausgetrocknet. Proben von diesem Rückstande, der in seinem Ansehen ganz jenen der ersten Extraction glich, gaben, bei 120°C . getrocknet, folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.
Genommene Subst. =	0,3466 Grm.	0,3724 Grm.	0,5106 Grm.	0,333 Grm.
Gefunden EO_2 =	0,656 «	0,7054 «	0,969 «	0,630 «
C =	0,179 «	0,1924 «	0,2643 «	0,172 «
% =	51,644	51,665	51,762	51,651.
Gefunden H_2O =	0,114 Grm.	0,121 Grm.	0,170 Grm.	0,109 Grm.
H =	0,0127 «	0,0134 «	0,019 „	0,0121 «
% =	3,663	3,609	3,721	3,634.

Mittel:

$$\text{C} = 51,680 \%$$

$$\text{H} = 3,657 \%$$

Der in der Flasche immer noch befindliche kleine Rest von Tannin zeigte sich bei fortgesetzter Behandlung immer schwerlöslicher. Aus diesem Grunde wurde der anhängende Aether abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, welches sich dadurch bräunlich färbte, filtrirt und das Filtrat neben Schwefelsäure ausgetrocknet. Die ausgetrocknete amorphe Masse war weit dunkler an Farbe als alle anderen Proben, verhielt sich jedoch in allen Reactionen der Galläpfelgerbsäure gleich. Beim Verbrennen von 0,452 Grm. Substanz blieben 0,0096 Grm. Asche zurück = 2,12 %. Mit Abzug dieser von der ursprünglichen Substanz wurde nach dem Trocknen bei 120° C. gefunden:

$$\text{EO}_2 = 0,837 \text{ Grm.}$$

$$\text{C} = 0,2283 \text{ «}$$

$$\% = 51,640.$$

$$\text{H}_2\text{O} = 0,145 \text{ Grm.}$$

$$\text{H} = 0,016 \text{ «}$$

$$\% = 3,610.$$

III. Darstellung der reinen Galläpfelgerbsäure mittelst Kochsalzes und Essigäthers.

Da bei den fortgesetzten Prüfungen der reineren Sorten Tannin des Handels (Schwertannin) sich nach den Analysen ergeben hatte, dass die Galläpfelgerbsäure in diesen schon sehr rein vorkommt und die wesentliche Verunreinigung nur einige Procente Gallussäure sind, so wurde zur vollständigen Entfernung dieser letzteren nachstehendes Verfahren eingeschlagen. 120 Grm. Tannin wurden in 1 Liter einer Kochsalzlösung, bereitet aus 1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 1 Vol. Wasser, in

einem Kolben in der Kälte durch öfteres Schütteln aufgelöst und die Flasche gut verschlossen mehrere Tage an einem dunklen Orte der Ruhe überlassen. Die ganze Tanninmenge hatte sich nach dieser Zeit mit tiefgelber Farbe verflüssigt und nur ein kleiner halbflüssiger Rückstand bedeckte den Boden des Kolbens. Nennen wir denselben für die spätere Untersuchung A. Die klare gelbe Auflösung wurde darauf durch feinen Flanell gegossen und der Rückstand mit Lösung von gleicher Concentration öfters abgewaschen (1 Vol. auf 1 Vol.). Darauf trug man in das Filtrat so lange festes reines Kochsalz, bis die Lösung damit gesättigt war und noch ein kleiner Theil davon unaufgelöst blieb. Die Flasche wurde gut verschlossen mehrere Tage an einem vor Licht geschützten Orte zur Klärung aufbewahrt. Unterdessen hatte sich die Lösung geklärt und fast alle Galläpfelgerbsäure in Form einer klebenden amorphen hellgelben Masse ausgeschieden. Aus der abfiltrirten gesättigten Kochsalzlösung konnte durch Schütteln mittelst Essigäthers nach dessen Abzug und Destillation nur wenig Galläpfelgerbsäure, hingegen ein nicht unerheblicher Antheil krystallisirender Gallussäure dargestellt werden, denn diese letztere Säure bleibt vorzugsweise in der Kochsalzlösung zurück und theilt die Eigenschaft mit jener ebenfalls durch Essigäther leicht aufgenommen zu werden. Die mittelst festen Kochsalzes erfolgte Ausscheidung wurde mit 800 CC. kaltem Wasser verflüssigt und darauf nochmals durch Eintragen von festem Kochsalz niedergeschlagen, um durch diese doppelte Fällung Sicherheit zu gewinnen, dass alle Gallussäure von der Galläpfelgerbsäure getrennt war. Dann erst konnte der amorphe Rückstand in verdünnterer Kochsalzlösung (1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung auf 2 Vol. Wasser) aufgenommen, filtrirt und dieser Lösung durch Schütteln mit Essigäther aller Gerbstoff entzogen werden. Der Essigäther wurde nach der völligen Klärung mittelst des Hebers abgezogen und abdestillirt, der gebliebene Rückstand in wenig Wasser gelöst und der letzte Antheil des fester haftenden Essigäthers in mässiger Wärme entfernt, worauf die gelbliche Flüssigkeit nach dem Erkalten filtrirt, auf flachen Glasschalen gesammelt und neben Schwefelsäure zum völligen Austrocknen gebracht wurde. Es blieb auch hier nach der Verdunstung eine hellgelbe amorphe durchsichtige und leicht abspringende Masse, die zerrieben ein fast weisses Pulver lieferte und bei 120° C. getrocknet bei der Verbrennung nachstehende Zahlen ergab:

	I.	II.	III.
Genommene Substanz =	0,7438 Grm.	0,392 Grm.	0,475 Grm.
Gefunden CO_2 =	1,411 <	0,742 <	0,896 <
C =	0,3848 <	0,2024 <	0,2443 <
% =	51,734	51,633	51,434.
Gefunden H_2O =	0,242 Grm.	0,128 Grm.	0,159 Grm.
H =	0,027 <	0,0142 <	0,0177 <
% =	3,630	3,627	3,727.

Mittel:

$$\text{C} = 51,600 \%$$

$$\text{H} = 3,661 \%$$

Alle die hier erlangten Zahlen über die procentische Zusammensetzung der Galläpfelgerbsäure stimmen überein mit den älteren von Berzelius und Mulder dargelegten und geben der Vermuthung Raum, dass genannte Forscher auch eine reine Galläpfelgerbsäure bei ihren Analysen unter Händen hatten, wenigstens kann man bei Betrachtung der sich nähernden Werthe nicht noch zur Annahme von gegenwärtigen Verunreinigungen hinneigen, da doch alle diese Proben nach einer abweichenden Verfahrungsweise dargestellt wurden. Wollte man daher der Galläpfelgerbsäure nach allen den durch die Analyse gewonnenen Zahlen eine empirische Formel beilegen, welche sich der procentischen Zusammensetzung im Mittel am befriedigendsten anschliesst, so hätte dieses durch den Ausdruck $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_9$ zu geschehen, wie nachstehende Rechnung ergibt:

In 100 Theilen: Gallussäure:

$\text{C}_{14} = 168$	51,852	C_{14}
$\text{H}_{12} = 12$	3,704	H_{12}
$\text{O}_9 = 144$	44,444	O_{10}
324	100,000.	

Diese Formel würde jedoch eine ganz andere Auffassung als die heutige von der Bildung von Gallussäure aus Galläpfelgerbsäure fordern und den ganzen Process, der Gallussäurebildung gemäss, wie vorstehend ersichtlich als eine Oxydationserscheinung darstellen. Wenn auch auf der einen Seite die Erfahrung, dass die reichste Ausbeute von Gallussäure aus der Galläpfelgerbsäure sich beim Schimmeln der wässrigen Lösungen der letzteren bildet, und die Versuche von Pelouze dieser Ansicht nicht gerade im Wege stehen, so sprechen doch andererseits die Mittheilungen von Rochleder und Kawalier, sowie meine eignen früher angestellten Versuche dagegen, insofern die Bildung von Gallussäure aus Galläpfel-

gerbsäure, bei Luftabschluss nämlich, in einer Atmosphäre von Kohlensäure bei Gegenwart verdünnter Mineralsäuren erfolgt, ja selbst wenn man die Kohlensäure, um sie von jedem Antheil Sauerstoff der adhären den Luft zu befreien, durch ein Röhrensystem von mit Salzsäure angefeuchteten Kupferdrehspänen geleitet hat. Es war deshalb zur Aufhellung dieses Punktes ein weiterer Versuch in anderer Richtung unerlässlich, um den Kreis der Vermuthungen über fraglichen Vorgang immer enger zu ziehen. Zu diesem Zwecke wurden 6 starkwandige ausgezogene Glasröhren einzeln mit einigen Gramm en einer mit Kochsalz und Essigäther dargestellten Galläpfelgerbsäure beschickt und diese mit schwefelsäurehaltigem Wasser (1—1½ Proc. Schwefelsäure haltend) bis auf das kleinste Luftvolumen angefüllt. Der flüssige Inhalt der Röhren wurde zur Entfernung oder doch Verdünnung der Luft bis nahe zum Sieden erwärmt und darauf die Röhren vor der Lampe schnell zugeschmolzen. Nach dieser Operation konnten dieselben in ein Bad, gefüllt mit gesättigter Kochsalzlösung, versenkt und mehrere Tage hindurch bei einer Temperatur von 108—110° C. erhitzt werden. Nach Unterbrechung des Versuches hatte der Inhalt aller Röhren eine dunklere Farbe angenommen, zeigte sich jedoch in der Wärme vollständig durchsichtig und ohne Ausscheidung bemerkbarer Mengen von Ellagsäure. Nach dem Erkalten oder nach kurzem Liegen setzten sich jedoch in reicher Menge derbe gefärbte krystallinische Krusten ab, welche nach dem Abdampfen mit Wasser und Reinigen mittelst Thierkohle nach der Umkrystallisation nachstehende der Gallussäure gleiche Zusammensetzung ergaben:

Gallussäure berechnet:

$$\begin{array}{rcl} \text{C} & = & 49,475 \text{ Proc.} \\ \text{H} & = & 3,569 \text{ «} \end{array} \qquad \begin{array}{rcl} & = & 49,41 \\ & = & 3,53. \end{array}$$

Durchdorstehende 6 Versuche mit gleichem Resultate scheint mir ausser Zweifel gestellt, dass die Bildung von Gallussäure aus Galläpfelgerbsäure nicht durch Aufnahme von Sauerstoff erfolgt.

Nicht unwichtig ist ferner die durch viele Versuche ermittelte Thatsache, dass die Ueberführung von Galläpfelgerbsäure in Gallussäure in wässriger Auflösung bei Luftabschluss auch ohne die Gegenwart von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure und dergl. erfolgt, lediglich unter Mithilfe erhöhter Temperaturen. Wiederum wurden 6 Röhren ganz in obiger Art beschickt, jedoch mit reinem Wasser gefüllt und zugeschmolzen mehrere Tage im Kochsalzbade erhitzt. Der Inhalt aller zeigte sich nach 6 Tagen bei unterbrochener Operation merklich dunkler gefärbt, jedoch

in der Wärme ebenfalls ohne Niederschlag. Beim Erkalten, sicherer nach längerem Liegen, scheiden sich aus der Auflösung derbe gefärbte Krusten von krystallisirter Gallussäure ganz in derselben Art, wie bei jenen 6 Röhren, wo verdünnte Säure gegenwärtig war, aus. Eine vollständige Ueberführung des ganzen Inhaltes in Gallussäure scheint bei angegebener Temperatur schwierig zu sein, denn selbst bei 8—10 tägigem Erhitzen gibt die von den Krystallen abfiltrirte braune Flüssigkeit Reactionen mit Leimlösung und Alkaloiden und mit festem Kochsalz eine amorphe Ausscheidung dunkel gefärbter Galläpfelgerbsäure. Diese stete Gegenwart der letzteren scheint die Ursache zu sein, weshalb die Krystallbildung viel langsamer hier erfolgt, als diese Erscheinung in einer Auflösung von reiner Gallussäure sonst eintritt. Es kann ferner nicht in Abrede gestellt werden, dass bei Gegenwart von verdünnten Mineralsäuren unter diesen Umständen die Bildung von Gallussäure schneller erfolgt, als bei Auflösungen in reinem Wasser, allein eine vollständige Ueberführung ist auch hier schwierig und wurde desselben Umstandes bereits schon früher Erwähnung gethan. Die hier zur Krystallisation gelangende Gallussäure besitzt, unter dem Mikroskop beobachtet, meist die nachstehende Gestalt und wurde von dieser, ich weiss nicht ob mit vollem Rechte, öfters eine grössere Löslichkeit in kaltem Wasser gefunden, als bei der Form der sechsseitigen Säule.

Nach den durch vorstehende Versuche erlangten Erfahrungen erscheint die Ansicht Streckers über die glycosidische Natur der Galläpfelgerbsäure, welcher schon Knop entgegentrat, wenig wahrscheinlich, allein noch mehr unhaltbar ist nach den angeführten Analysen die Anschauung Wetherill's von der Isomerie der Galläpfelgerbsäure und der Gallussäure, und in gleicher Weise findet die Meinung Pelouze's so wie die früher von mir ausgesprochene ihre Widerlegung. Weit mehr Boden gewinnt nach den Untersuchungen die ältere Formel von Mulder $= C_{28} H_{10} O_{18}$ unter Erinnerung, wenn ich nicht irre, seines Ausspruches, dass die selbst bei 120° C. getrocknete Galläpfelgerbsäure vielleicht noch hartnäckig hygroskopisches Wasser zurückhalten könne. Nach letzterer Anschauung müsste die procentische Zusammensetzung der Gallusgerbsäure wie folgt gefunden werden:

	In 100 Theilen:
$C_{28} = 168$	$= 52,174$
$H_{10} = 10$	$= 3,106$
$O_{18} = 144$	$= 44,720.$
<hr/>	<hr/>
322	100,000.

Es war deshalb festzustellen, ob die bei 120° C. getrocknete reine Galläpfelgerbsäure aufsteigend zu höheren Temperaturen, ohne Zersetzung zu erleiden, einen constanten Gewichtsverlust zu erkennen gibt, ferner, ob derselbe aus Wasser besteht, und weiter, ob die bei höheren Temperaturgraden getrockneten Proben eine andere der obigen Formel sich nähernde Zusammensetzung zu erkennen geben und bei welchen Thermometergraden dieser Erfolg sicher zu erzielen ist. In der That konnte festgestellt werden, dass, wenn man bei 120° C. getrocknete Galläpfelgerbsäure bis zu der Temperatur von $140 - 145^{\circ}$ C. erhitzt, ein Gewichtsverlust nach fünf Versuchen im Mittel von 0,8 Proc. eintritt, ohne dass die Proben eine Zersetzung erleiden und die Gewichtsabnahme auf eine andere Rechnung zu setzen ist, als wie auf die des entwichenen Wassers. Ein grösserer Rest neben Schwefelsäure und dann bei 120° C. getrockneter Rest von Galläpfelgerbsäure, welcher mit Kochsalz und Essigäther bereitet wurde, und von welchem die Proben der drei zuletzt ausgeführten Analysen entnommen waren, diente zu den nachstehenden Versuchen. Die unten aufgezeichneten Gewichtsmengen sollten deshalb einzeln im Platinschiffchen bei $140 - 145^{\circ}$ C. mehrere Stunden im Luftbade getrocknet sein, damit etwa eine Veränderung in der Dauer des Trocknens sich bei der Analyse leichter bemerkbar machte.

	I.	II.	III.	IV.	V.	
Gen. Subst. =	0,3964 Grm.	0,5196 Grm.	0,3936 Grm.	0,355 Grm.	0,399 Grm.	
Gef. CO_2 =	0,757 <	0,9914 <	0,751 <	0,678 <	0,758 <	140° C.
C =	0,2067 <	0,2703 <	0,2048 <	0,1850 <	0,2067 <	
% =	52,144	52,036	52,032	52,112	52,306.	
Gef. H_2O =	0,121 Grm.	0,1574 Grm.	0,117 Grm.	0,106 Grm.	0,120 Grm.	
H =	0,0134 <	0,0174 <	0,0130 <	0,0118 <	0,0133 <	
% =	3,380	3,348	3,302	3,324	3,334.	
Mittel:						
C = 52,126 %						
H = 3,336 %						

Eine neue, ganz auf dieselbe Art dargestellte und behandelte Probe lieferte nachstehendes Resultat:

	I.	II.	III.
Genommene Substanz =	0,2404 Grm.	0,2352 Grm.	0,3110 Grm.
Gefunden CO_2 =	0,4586 <	0,450 <	0,593 <
C =	0,1250 <	0,1227 <	0,1618 <
% =	52,025	52,170	52,025.

	I.	II.	III.
Gefunden H_2O	= 0,068 Grm.	0,070 Grm.	0,092 Grm.
H	= 0,0078 «	0,007 «	0,0103 «
%	= 3,160	3,273	3,311.

Mittel:

$$C = 52,073 \%$$

$$H = 3,248 \%$$

Diese Belege berechtigen allerdings zu der Annahme, dass die empirische Formel der Galläpfelgerbsäure $= C_{14} H_{10} O_9$ ist, da die bei 140—145° C. getrocknete Säure sich diesem Ausdrucke in der procentischen Zusammensetzung nähert und kein anderer sich aufstellen lässt, welcher nicht etwas Gezwungenes an sich trüge und mit den Thatsachen in besserer Uebereinstimmung stünde. Es folgert sich jedoch noch ferner aus ihnen, dass die Formel der Galläpfelgerbsäure nicht $= C_{27} H_{22} O_{17}$ sein kann, wie solche von Strecker aufgestellt wurde, weil diese einen höheren Wasserstoffgehalt verlangt, um die Bildung von Zucker neben Gallussäure aufrecht zu erhalten. Es handelt sich in der That nicht darum, Ansichten nur zu Fall zu bringen, sondern eine Wahrheit zu fördern auf einem Gebiete, wo noch so manches Dunkel herrscht und in welches, ungeachtet zahlloser Schwierigkeiten, es doppelt reizt einzudringen.

Noch habe ich den mit A bezeichneten Körper zu erwähnen, welcher beim Behandeln des Tannins mit Kochsalzlösung (1 Vol. auf 1 Vol.) zurückblieb und den ich anfangs für eine Verunreinigung des Tannins hielt. Derselbe wurde mit Kochsalzlösung gleicher Concentration übergossen, im erwärmten Wasserbade gelöst und durch Erkalten der Auflösung wieder zur Ausscheidung gebracht. Nach 3—4 maliger Wiederholung genannter Operation kam zuletzt die halbflüssige Fällung zum Austrocknen neben Schwefelsäure. In Berührung mit Essigäther ging dieselbe bis auf einen kleinen braunen Rückstand leicht mit hellgelber Farbe in Lösung und nach der Filtration und Destillation blieb wieder ein gelber Syrup, der in wenig Wasser aufgenommen und neben Schwefelsäure wieder ausgetrocknet ward. Er stellte so nach dem Austrocknen eine amorphe etwas dunkler gefärbte Masse dar, welche zerrieben ein satter gelbliches Pulver lieferte, als die anderen Proben der Galläpfelgerbsäure, im Uebrigen zeigte jedoch die wässrige Auflösung alle Reactionen der letzteren. Bei 140—145° C. getrocknet wurden nachstehende Resultate durch die Verbrennung erhalten:

	I.	II.	III.	IV.
Genommene Subst. =	0,390 Grm.	0,339 Grm.	0,3522 Grm.	0,3614 Grm.
Gefunden CO_2 =	0,749 <	0,651 <	0,672 <	0,692 <
C =	0,2042 <	0,1775 <	0,1832 <	0,1887 <
% =	52,360	52,388	52,016	52,213.
Gefunden H_2O =	0,112 Grm.	0,104 Grm.	0,107 Grm.	0,108 Grm.
H =	0,0124 <	0,0115 <	0,012 <	0,012 <
% =	3,190	3,407	3,406	3,320.

Mittel:

$$\text{C} = 52,244 \%$$

$$\text{H} = 3,330 \%$$

Alle diese Proben hinterliessen nach der Verbrennung kleine Mengen einer erdigen Asche und ob durch diese nicht vielleicht der Unterschied in der Löslichkeit und Farbe bedingt ist, erscheint um so weniger zweifelhaft, da die Zusammensetzung wie die Reactionen sich der reinen Galläpfelgerbsäure anpassen*). Im Uebrigen wurde ja ein Aschengehalt schon bei früheren Proben constatirt, welche unlöslich in wasserfreiem Aether blieben.

In den Reactionen verhält sich die auf angegebene Art dargestellte Gallusgerbsäure der nach früheren Methoden bereiteten begreiflich ganz gleich. Nur wollte ich nicht unerwähnt lassen, dass das neutrale essigsaure Cadmium, wenn es frei von Zink ist, keine Fällung weder sogleich noch beim langen Stehen mit den Lösungen der Galläpfelgerbsäure gibt. Im Handbuche von Gmelin ist z. B. das Eintreffen dieser Reaction unter Bildung eines gelblich weissen Niederschlages angegeben. Gegen bis auf 100°C . erwärmte concentrirte Schwefelsäure zeigt die Galläpfelgerbsäure ein ganz verschiedenes Verhalten von der Gallussäure, denn während letztere beim Erhitzen von 1 Th. mit 6 Thn. concentr. Schwefelsäure im kochenden Wasserbade Rufigallussäure bildet, liefert die Galläpfelgerbsäure hier unter starker Entwicklung von schwefliger Säure ein braunes amorphes Product, welches zu der Rufigallussäure in keiner Beziehung steht. In kaltem wie kochendem Wasser ist dasselbe wenig mit gelblicher Farbe löslich, wird jedoch von wenig Natron oder Kali mit tiefbrauner Färbung aufgenommen und von Säuren in braunen Flocken unverändert wieder niedergeschlagen. Die scharf getrocknete Masse zer-

*) Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Glasröhren bildete sich ebenfalls Gallussäure in reicher Menge.

setzt sich beim Erhitzen ohne Bildung eines röthlichen Sublimates, wie solches unter gleichen Umständen die Rufigallussäure liefert: Wäre die Galläpfelgerbsäure nur als ein Anhydrid der Gallussäure aufzufassen, so würde die Rothgallussäure wahrscheinlich auch bei obiger Behandlung ein Derivat der Gallusgerbsäure sein. In dieser Beziehung beruht der Prozess der Bildung der Gallussäure aus Galläpfelgerbsäure nicht allein auf der Aufnahme der Elemente des Wassers, sondern ist sicherlich noch an eine gleichzeitige Umlagerung geknüpft.

In zugeschmolzenen fast luftleeren Glasröhren kann die wässrige Auflösung der reinen Galläpfelgerbsäure dem Lichte ausgesetzt werden, ohne dass eine bemerkbare Farbenveränderung nach längerer Zeit sich wahrnehmen liesse, selbst beim Bestrahlen von blauem Lichte bildet sich dabei mit der Zeit kein Niederschlag von Ellagsäure oder Gallussäure u. dergl.; bei Luftzutritt hingegen stellt sich bald Schimmelbildung ein. In concentrirter Schwefelsäure (englischer) löst sich die trockene Galläpfelgerbsäure in der Kälte mit rothbrauner Farbe ohne Entwicklung von schwefliger Säure auf. Reibt man sie zu gleichen Theilen mit conc. Schwefelsäure in einem Mörser längere Zeit zusammen, so verdickt sich die Masse mehr und mehr und wird zuletzt fest.

Beim Schlusse dieser Abhandlung erlaube ich mir noch zu bemerken, dass ich Galläpfelgerbsäure in den verschiedenen Gerbmateriellen bis jetzt nicht habe auffinden können. In der Eichenrinde ist diese entschieden nicht, sondern der Gerbstoff dieser zeigt manche Aehnlichkeiten mit dem des Catechus. Selbst der Gerbstoff des Sumachs, den man identisch zu halten pflegt mit der Galläpfelgerbsäure, zeigte Verschiedenheiten und die ausgeführten Analysen führten zu der Formel $= C_{16} H_{14} O_{10}$. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Glasröhren im concentr. Kochsalzbade bildete sich keine Gallussäure, allein letztere Säure kommt in den wässrigen Auszügen des Sumachs vor. Es bedarf jedoch noch fortgesetzter Untersuchungen, um die bis jetzt erlangten Resultate in dieser Richtung festzustellen und behalte ich mir über fraglichen Gegenstand zur Zeit weitere Mittheilungen vor.

Frankfurt a. M., im November 1872.