Ein dritter Versuch endlich, der bald nach der Wasserstoffentwicklung unterbrochen wurde, gab eine durch Bleizucker fällbare und dadurch vom Phloroglucin trennbare, krystallisirte Verbindung, deren Reactionen von denen der Protocatechusäure darin etwas abweichend waren, dafs ihre Lösung von Eisenchlorid nicht grün, sondern zuerst blau gefärbt wurde; ihre Analyse wies weniger Kohlenstoff und mehr Krystallwasser aus, als der Protocatechusäure zukommt, von der sie übrigens wahrscheinlich nicht frei war.

Ihre Menge war jedoch zu einer weiteren Ermittlung ihrer Verhältnisse nicht ausreichend. Sie scheint ein Zwischenglied dieses Oxydationsprocesses zu sein, der mit der Bildung von Phloroglucin und Protocatechusäure endigt, und in dieser Richtung wäre der Versuch später wieder aufzunehmen.

Das Eichenphlobaphen reiht sich also einer Anzahl verwandter Substanzen an, denen die Bildung von Phloroglucin und Protocatechusäure bei der Oxydation durch Aetzkali gemeinsam ist. Auf denselben Kohlenstoffgehalt bezogen vergleicht sich ihre Zusammensetzung, wie folgt :

$C_{26}H_{24}O_{12}$	Kastaniengerbstoff.
$C_{26}H_{22}O_{13}$	} Oxydationsproducte desselben.
$C_{26}H_{24}O_{13}$	
$C_{26}H_{24}O_{14}$	Eichenphlobaphen.
$C_{26}H_{22}O_{11}$	Kastanienroth.
$C_{26}H_{22}O_{11}$	Ratanhiaroth.
$C_{26}H_{18}O_{12}$	Filixroth.

X. Ueber die Bestandtheile der Tormentill-Wurzel;

von O. Rembold.

Nachdem ich in einer früheren Untersuchung die Ellagsäure als Zersetzungsproduct des Granatgerbstoffs aufgefunden

hatte *), beabsichtigte ich, die Verhältnisse dieser Säure und ihre Beziehung zur Gallussäure näher zu studiren, und versuchte, ob nicht die Tormentillwurzel, die auch unter den ellagsäurehaltigen Materialien genannt wird, eine reichlichere Gewinnung derselben möglich machte, als die Granatwurzelrinde und die Galläpfel, aus welchen letzteren die Ausbeute, nach der bis jetzt bekannten Methode wenigstens, eine noch geringere und unzuverlässigere ist. Ich erreichte zwar meinen Zweck nicht, denn die Ellagsäure ist in der Tormentillwurzel spärlich vorhanden; aber ich habe bei dieser Gelegenheit festgestellt, daß sich ihr Gerbstoff in ein Phlobaphen überführen läßt, welches mit Kalihydrat oxydirt *Protocatechusäure* und *Phloroglucin* liefert, und habe außerdem in ihr eine ziemlich reichliche Menge der für die Chinarinden bisher für charakteristisch gehaltenen *Chinovasäure* aufgefunden.

Das wässerige Decoct der gröblich gestossenen Wurzel wurde mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und die erhaltene Flüssigkeit etwas eingeengt.

Eine Partie derselben wurde neuerdings mit Bleizucker versetzt und die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit basisch-essigsaurem Blei ausgefällt.

Der erste Niederschlag (a) war blaßröthlich, der letztere (b) fast weiß. Beide, wohl ausgewaschen und neuerdings zersetzt, gaben die Flüssigkeiten A und B.

A war rothbraun, gab an Aether weder Gallussäure, noch einen anderen krystallisirten Körper, sondern nur Spuren einer amorphen extractartigen Substanz ab. Mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden lang gekocht, schied sich rothbraunes, amorphes *Tormentillroth* nebst kleinen Mengen *Chinovasäure* aus.

*) Diese Annalen CXLIII, 285.

(Gegen Aether als Lösungsmittel verhält sich die Flüssigkeit nach dem Kochen mit Schwefelsäure wie vor dieser Behandlung.)

In der vom Tormentillroth getrennten Flüssigkeit ist Zucker enthalten. (Gewonnen durch Ueberführen der Schwefelsäure in schwefelsaures Blei, Entbleien des Filtrates mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen, Reinigen mit Kohle.) Honiggelber Syrup von den bekannten Zuckerreactionen. Bei 60° getrocknet gab er analysirt die Zahlen :

0,249 Grm. Substanz gaben 0,3638 Kohlensäure u. 0,1528 Wasser.

	$C_6H_{12}O_6$	
C	40,0	39,8
H	6,7	6,8

Verdampft man A bis zum Extract und kocht man dieses mit concentrirter Kalilauge durch etwa zwei Stunden, sättigt dann mit Schwefelsäure ab, filtrirt und schüttelt mit Aether aus, so geht in den ätherischen Auszug eine Quantität *Ellagsäure*, welche durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser trennbar ist von einem zweiten Körper, der sich im Verdampfungsrückstande des Aethers befindet. Dieser ist durch Bleizucker fällbar, krystallinisch, giebt mit Eisenchlorid eine blaue, vergrünende Farbenerscheinung. Bei der Analogie des Verhaltens hatte es etwas Wahrscheinlichkeit, daß diese Substanz blofs eine durch einen Nebenbestandtheil verunreinigte Protocatechusäure sei, allein die kleine Menge verfügbaren Materials liefs eine sichere Entscheidung nicht zu. Phloroglucin fand sich nicht vor.

Tormentillroth. Das, wie vorhin angegeben, erhaltene rohe Product enthält noch eine kleine Menge Chinovasäure, die man am Besten durch eine Behandlung mit Barytwasser abtrennt. Die Chinovasäure geht in Lösung, und das Tormentillroth giebt mit dem Baryt eine unlösliche braune Verbindung, die man sorgfältig auswascht.

Der Tormentillgerbstoff fällt Leimlösung und giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Eisenreaction, die auf Zusatz von Soda dunkelviolettroth wird.

Eine gröfsere, aber sehr unreine Partie dieses Gerbstoffes enthält offenbar die Flüssigkeit A, aus der beim Kochen mit Schwefelsäure neben dem Tormentillroth etwas Zucker erhalten worden war. Der letztere scheint vornehmlich von Chinovin herzurühren, welches in Zucker und Chinovasäure spaltbar ist *).

Chinovasäure läfst sich überdies aus der Wurzel ziemlich reichlich nach folgendem Verfahren gewinnen :

Man kocht sie zweimal mit dünner Kalkmilch aus, filtrirt das Decoct und macht es mit Salzsäure sauer.

Der herausfallende voluminöse, flockige, schmutzig-röthliche Niederschlag wird ausgewaschen, in Barytwasser vertheilt, aufgekocht und filtrirt. Am Filter bleibt ein rothbrauner Rest, der das Phlobaphen enthält.

Das Filtrat wird wieder mit Salzsäure gefällt, der gut gewaschene Niederschlag in viel Alkohol heifs gelöst, und diese noch röthliche Lösung mit Thierkohle bis zur völligen Entfärbung gekocht.

Destillirt man nun von dem Filtrate einen Theil des Weingeistes ab, so fällt die Säure als farbloses, sandiges Krystallpulver heraus, ein starkes Stossen der Flüssigkeit verursachend.

Man trennt dasselbe von der Mutterlauge, die beim Abdampfen noch eine weitere Quantität liefert, und wascht die Krystalle mit kaltem Alkohol. Sie sind blendend weifs, von sehr scharf ausgebildeten mikroskopischen Formen, und von allen den Eigenschaften, die Hlasiwetz zuletzt von dieser Säure, die homolog ist mit der Phtalsäure, angegeben hat.

*) Diese Annalen CXI, 182.

0,2467 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,665 Kohlensäure und 0,2176 Wasser.

0,2510 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,6802 Kohlensäure und 0,2236 Wasser.

			$C_{24}H_{88}O_4$
C	73,5	73,9	73,8
H	9,8	9,9	9,7

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

46) Ueber toluolschweflige Säure

nach Untersuchungen von *Robert Otto* und *Oscar v. Gruber*

mitgetheilt

von *Robert Otto*.

Zweite Abhandlung *).

VII. Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf toluolschweflige Säure.

Gleiche Molecule trockenen toluolschwefligsauren Natriums und Phosphorsuperchlorids wirken heftig auf einander ein;

*) Vgl. diese Annalen CXLII, 92. In dieser Abhandlung ist für den Sulfotoluolsäureäthyläther eine falsche Formelberechnung und Analyse angegeben worden (S. 100). Es muß heißen :

0,240 Grm. gaben 0,4715 CO_2 und 0,1450 H_2O .

Diese Zahlen stimmen zu der Formel $C_7H_7SO_2 \cdot O$.

	Berechnet		Gefunden
C ₉	108	54,0	53,6
H ₁₂	12	6,0	6,7
S	32	16,0	—
O ₃	48	24,0	—
	200	100,0.	