Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Dorpat.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Chebulinsäure.

Von Wilhelm Adolphi, Mag. pharm.

(Eingegangen den 2. VII. 1892).

Die Gerbsäure der Myrobalanen, der Steinfrüchte von *Terminalia chebula*, ist schon wiederholt der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Unter den verschiedenen Bearbeitern fand Fridolin im Jahre 1883 in den Myrobalanen eine eigentümliche Säure, die er nach der Mutterpflanze der Droge Chebulinsäure nannte. 1884 veröffentlichte Fridolin¹⁾ hierauf im Anhang seiner Abhandlung „Vergleichende Untersuchung der Gerbstoffe der *Nymphaea alba* und *odorata*, *Nuphar luteum* und *advena*, *Caesalpinia coriaria*, *Terminalia Chebula* und *Punica Granatum*“, die von ihm gewonnenen Resultate und Ansichten über die Chebulinsäure. Es scheint jedoch, als sei die Entdeckung Fridolin's nicht genügend bekannt geworden, denn in neuester Zeit hat Zölffel²⁾ eine Arbeit über die Gerbsäuren der Algarobilla und Myrobalanen veröffentlicht, ohne das Vorkommen der Chebulinsäure in letzteren zu berücksichtigen.

Herr Prof. G. Dragendorff schlug mir vor, die Untersuchung der Chebulinsäure fortzusetzen, und spreche ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aus für das hilfreiche Entgegenkommen bei der Ausführung derselben.

Da die Chebulinsäure anscheinend nicht allgemein bekannt ist, so erscheint es mir notwendig, in Kürze Einiges über ihre Eigenschaften und hauptsächlichsten Reaktionen, auf Grundlage der Fridolin'schen Arbeit, anzugeben, mir vorbehaltend auf einige wichtigere Punkte in nachfolgenden Blättern noch zurückzukommen.

Die Chebulinsäure ist eine aromatische Oxysäure, die der Gallussäure und ihren Abkömmlingen nahe steht. In ihren Reaktionen steht die Chebulinsäure zwischen der Gallussäure und dem Tannin, hat aber auch spezifische Eigentümlichkeiten. Sie ist süß schmeckend,

¹⁾ Diss. Dorpat 1884 und Pharm. Zeitsch. f. Rufsl. XXIII (1884), Heft 25—37, pag. 393.

²⁾ Archiv der Pharm. 229 (1891) pag. 123.

krystallisiert in rhombischen Prismen, löst sich in Alkohol leicht, in Aether schwer, in kaltem Wasser sehr schwer; kochendes Wasser löst sie leicht, aber bei etwa 70° scheidet sich die Chebulinsäure schon wieder aus.

Eisenchlorid giebt wie mit der Gallussäure und dem Tannin eine schwarzblaue Färbung. Leim wird gefällt. Cinchoninsulfat desgleichen, beide Reaktionen sind denen des Tannin gleich. Cyankaliumlösung verändert sie nicht; Spuren von Gallussäure geben dagegen beim Schütteln mit Cyankaliumlösung eine rote Färbung, die allmählig verschwindet, durch erneuertes Schütteln mit Luft aber wieder hervorgerufen werden kann.

Wird einer warmen, wässerigen Lösung vanadinsaures Ammon zugefügt, so ruft es eine olivengrüne Färbung hervor; werden einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt, so geben sie eine intensive grasgrüne Lösung. Diese Färbung ist sehr konstant. Im Spektralapparat konnte ich bei dieser Mischung keine Absorption wahrnehmen. Gallussäure giebt unter gleichen Umständen eine schwarzblaue Färbung und mit Schwefelsäure eine rotviolette Lösung, die auch sehr konstant ist.

Die beiden letzten Reaktionen sind für die Unterscheidung von Chebulinsäure und Gallussäure sehr charakteristisch.

Barytwasser ruft eine malachitgrüne Fällung hervor, bei Gallussäure aber eine hellblaue. Gold- und Silbersalze werden reduziert. Bei vorsichtigem Erhitzen bis zum Schmelzpunkt sublimiert Pyrogallol.

Die Formel der Chebulinsäure ist von Fridolin zu

ermittelt. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Chebulinsäure spaltet sich nach Fridolin in wässriger Lösung, im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, unter Aufnahme von Wasser in 2 Moleküle Gallussäure und ein Molekül einer Gerbsäure der Formel $\text{C}_{14} \text{H}_{14} \text{O}_{10}$.

Fridolin deutete am Schluss seiner Arbeit an, dass möglicher Weise die Chebulinsäure die Muttersubstanz sein könnte, aus der sich die in den Myrobalanen gefundene Gallussäure und Gerbsäure gebildet haben. Jedenfalls ist sie leicht zersetzlich, so daß sie sich wohl daher so lange der Beobachtung entzogen hat. Aus der Ar-

beit von Zölffel¹⁾ geht hervor, daß in den Myrobalanen nur wenig — 1 Proz., — Gallussäure frei vorkommt. Der Gerbstoff derselben besteht nach ihm aus einem leicht zersetzlichen Glycosid der Digallussäure, neben Ellagengerbsäure der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$.

Das Resultat der Fridolin'schen Untersuchung ist, daß die Gerbsäuren der von ihm untersuchten Drogen als Spaltungsprodukte Ellagsäure — vielleicht eine Hydroellagsäure — und Gallussäure liefern. Zucker konnte er nur aus den Granatgerbsäuren mit Sicherheit gewinnen. Er läßt die Frage offen, ob hier Gallusgerbsäure und Ellagengerbsäure neben einander vorkommen, oder ob in dem Molekül der von ihm untersuchten Gerbsäuren der Komplex der Gallus- und Ellagsäure neben einander sich finden.

Die Darstellung der Chebulinsäure.

Fridolin beschreibt die Darstellung der Myrobalanen-Gerbsäure und mit ihr diejenige der Chebulinsäure in den §§ 99, 19 und 15 seiner Dissertation. Um diese Methode kennen zu lernen, wiederholte ich die betreffenden Versuche. Die Methode ist in Kürze folgende: die gepulverten Steinfrüchte der *Terminalia chebula*²⁾ werden mit der dreifachen Menge 90° Alkohol 10 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur maceriert, alsdann ausgepresst und filtriert. Von der Tinktur wird hierauf unter Luftverdünnung der Alkohol abdestilliert. Das syrupdicke Extrakt scheidet beim Erkalten und längerem Stehen Ellagsäure ab, die durch Filtrieren getrennt wird. Das alkoholische Extrakt wird alsdann auf Glasplatten — ich benutze flache Glasschalen — im Exsikkator über Schwefelsäure und Kalk getrocknet, da es darauf ankommt, den Alkohol so vollständig als möglich zu verdunsten. Der trockene Rückstand des alkoholischen Auszuges wird nun in warmem Wasser gelöst und mit kaltem Wasser solange versetzt, bis sich keine weitere Trübung zeigt. Alsdann läßt man absetzen und filtriert. Dieser gerbsäurehaltigen Lösung wird nun Kochsalz bis zur bleibenden Trübung zugesetzt. Nach abermaligem Absetzen wird von neuem filtriert.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 229 (1891) pag. 123.

²⁾ Das Material meiner Untersuchungen wurde in gepulvertem Zustande aus der St. Petersburger Pharm. Handelsgesellschaft im Januar 1890 bezogen.

Die beiden letzteren Manipulationen — Verdünnen mit Wasser und Kochsalz-Zusatz — bezweckten Reinigungen der Gerbsäurelösung. Alsdann versetzt Fridolin die Gerbsäurelösung mit Kochsalz bis zur vollständigen Sättigung und zwar mit 5 getrennten aber gleichen Mengen. Da es mir nur auf die Chebulinsäure ankam, unterliefs ich die fraktionierte Fällung und schied alle Gerbsäure auf einmal ab. Es wird gemeinsam mit der Gerbsäure auch die Chebulinsäure gefällt. Beim Stehen an einem kalten Orte vereinigt sich die gefällte Gerbsäure zu einem zähen, braunen Kuchen. Dieser wurde in warmem Wasser gelöst und der Lösung die Gerbsäure mit Essigäther entzogen — hierbei geht auch die Chebulinsäure mit in die Lösung des Essigäthers. — Letzterer wurde abdestilliert und der Rückstand in Wasser gelöst. Diese Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt — zur Entfernung der Gallussäure. Nach einigen Tagen schieden sich nun beim Stehen im wässrigen Teile Krystalle ab. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und zum Schluß aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es resultierten auf diese Weise rein weiße Krystalle mit alle den Eigenschaften, die Fridolin für die Chebulinsäure angiebt. Für rein ist ein solches Präparat zu halten, wenn es beim Schütteln mit Cyankaliumlösung keine Rotfärbung mehr giebt.

Das bei 100° getrocknete Präparat gab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

0.2661 g gaben:	0.4955 g	CO ₂	=	50.783	Proz. C
	0.0935 „	H ₂ O	=	3.903	„ H
0.2598 „ „	0.4801 „	CO ₂	=	50.398	„ C
	0.0903 „	H ₂ O	=	3.861	„ H

Im Mittel:

C. 50.59 Proz.

H. 3.88 „

Fridolin fand in der Chebulinsäure 50,64 Proz. C und 3.70 Proz. H.

Auch aus dem Vergleich der Resultate dieser beiden Analysen ergibt sich, daß das von mir isolierte Präparat rein und mit der Chebulinsäure Fridolins identisch war.

Die Darstellungs-Methode Fridolins ist langwierig, giebt aber gute Resultate. Ich war daher bemüht ein einfacheres Verfahren zu finden, wozu ich zwei Wege einschlug.

A. Der im Exsikkator getrocknete Rückstand des alkoholischen Auszuges — wie oben beschrieben dargestellt — wurde in der 6 bis 8-fachen Menge Wasser gelöst und filtriert. Dieser Lösung wurden einige schon fertige Krystalle Chebulinsäure zugesetzt, und das Ganze in wohl verschlossenen Gefäßen am kühlen Orte sich selbst überlassen. Es schied sich hierbei nach ca. 14 Tagen ein krystallinischer Körper aus; die Krystallisation war jedoch in 6 Wochen noch nicht völlig beendigt. Diese Krystalle waren aber noch stark verunreinigt und ging beim Reinigen daher Einiges verloren. Die gereinigten, d. h. umkrystallisierten Massen zeigten die gleichen Reaktionen wie die Chebulinsäure. Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Krystalle ergab folgende Zahlen:

0.2973 g gaben:	0.5521 g CO ₂	= 50.646 Proz.	C
	0.1022 „ H ₂ O	= 3.819 „	H
0.2700 „ „	0.5002 „ CO ₂	= 50.558 „	C
	0.0903 „ H ₂ O	= 3.716 „	H

Im Mittel:

C.	50.60 Proz.
H.	3.77 „

Der krystallinische Körper, nach der oben erwähnten Methode A. dargestellt, ist also Chebulinsäure.

Obgleich die Chebulinsäure in kaltem Wasser nur schwer löslich ist, vermag eine wässrige Gerbsäurelösung sie doch sehr leicht aufzunehmen und an der Ausscheidung zu hindern.

Die Darstellung A. hat den Vorzug der Einfachheit, beansprucht aber eine sehr lange Zeit. Ich versuchte daher ein zweites Verfahren.

B. Die Fridolin'sche Methode wurde in der Art vereinfacht, daß die wäßrige Gerbsäurelösung nach Zusatz der ersten Portion Kochsalz — welche nur zur Reinigeng diente — und Filtrieren, mit Essigäther ausgeschüttelt wurde. Die weitere Behandlungsweise entsprach der Fridolin'schen Methode.

Die Chebulinsäure scheidet sich bei diesem Verfahren rasch ab. Die Ausbeute betrug ca. 3.5 Proz. Nach der Methode Fridolin's und nach A. war die Ausbeute bedeutend geringer. Es scheint mir daher, daß die Darstellung der Chebulinsäure nach dem in B angegebenen Verfahren, die bequemste ist.

Löslichkeitsbestimmung.

Die Löslichkeit der Chebulinsäure bestimmte Fridolin für folgende Lösungsmittel: 1 Teil Chebulinsäure löst sich in 1626 Teilen kalten Wassers und in 88 Teilen Äther. Ich erweiterte die Bestimmung für einige andere Lösungsmittel und kontrollierte obige.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß die bei 110° getrocknete Chebulinsäure mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge des Lösungsmittels übergossen wurde und in wohlverschlossenen Gläsern 5 Tage im Arbeitsraume bei einer Temperatur von ca. 18° unter häufigem Umschütteln stehen blieb. Hierauf wurden die Lösungen schnell in Wägefläschchen filtriert und gewogen, die Lösungsmittel verdunstet und der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen.

Es lösten sich:

I.	0,0087 g Chebulins.	in 12,8693 g. Wasser	= 1 : 1479
II.	0,0692 „ „ „	7,6353 „ Äther ¹⁾	= 1 : 110
III.	0,0874 „ „ „	2,2563 „ Essigäther ²⁾	= 1 : 26
IV.	0,4174 „ „ „	2,0875 „ Alkohol 50°	= 1 : 5

V. Absoluter Alkohol und

VI. Aceton³⁾ lösen in jedem Verhältnis.

IV—VI bilden braune, kleberige Flüssigkeiten, die übrigen wasserklare Lösungen.

VII.	In Benzol	} ist die Chebulinsäure in der Kälte unlöslich
VIII.	„ Nitrobenzol	
IX.	„ Eisessig	

Werden die braunen Lösungen der Chebulinsäure in Alkohol und Aceton bei Zimmertemperatur verdunstet, so hinterbleibt die Chebulinsäure als schwach gefärbter amorpher Rückstand. In heißem Wasser gelöst, scheidet sie sich beim Erkalten wieder in weißen Krystallen aus.

Schmelzpunktbestimmung. Ueber den Schmelzpunkt macht Fridolin keine Mitteilung. Auch ich kann nur ungefähre Zahlen angeben. Die bei 110° getrocknete Chebulinsäure läßt sich bis 200° unverändert erhitzen, beginnt dann weiter — ziemlich schnell —

¹⁾ Über Natrium rektifiziert.

²⁾ Mit CaCl₂ entwässert und über MgO destilliert.

³⁾ Reines Kahlbaum'sches Präparat über CaCl₂ entwässert und nochmals destilliert.

erhitzt, zusammenzusintern, bläht sich alsdann auf, wird dickflüssig, tritt aus der Öffnung eines feinen Kapillarröhrchens aus und verkohlt alsbald. Erhitzt man aber langsam, so läßt sich der Moment des Flüssigwerdens nicht wahrnehmen, sondern es verkohlt die Chebulinsäure direkt. Ich habe diese Bestimmungen nur im Luftbade bei schnellem Erhitzen ausgeführt und kann daher keine grofse Genauigkeit für die Versuche beanspruchen. Beginn des Zusammen-sinterns bei 200° , des Austrittes aus der Kapillare bei 205° (Mittel aus 5 gut übereinstimmenden Beobachtungen.)

Verhalten gegen polarisiertes Licht.

Die Chebulinsäure ist in alkoholischer Lösung optisch aktiv, sie dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Lösungsmittel, die die Chebulinsäure reichlich lösen, wie Alkohol und Aceton, geben gefärbte Lösungen, es konnten daher nur verdünnte Lösungen untersucht werden. Benutzt wurde der Jellet-Cornu'sche Halbschattenapparat in einem Raume, in welchem sich die Temperatur ziemlich konstant auf 18° hielt. Alle 24 Stunden wurden Ablesungen gemacht und das Rohr mit der Lösung in demselben Raume vor Licht geschützt aufbewahrt. Als Lösungsmittel wurde über Natrium destillierter absoluter Alkohol angewandt. Versuche zeigten, das durch eine Decimeter lange Schicht einer 3proz. Lösung das Licht noch in genügender Weise hindurch gelassen wurde.

0.6 g lufttrockener Chebulinsäure wurden in 19.08 g absoluten Alkohols gelöst, d. i. eine 3.0488proz. Lösung. Das spez. Gew. der Lösung betrug 0.8095. Beim Stehen der Lösung nimmt ihre Drehkraft allmählig zu.

Als Mittel aus je 20 Ablesungen wurden beobachtet am:

1. Tage	1.540 ⁰
2. „	1.550 ⁰
3. „	1.609 ⁰
4. „	1.670 ⁰
5. „	1.703 ⁰
6. „	1.700 ⁰
7. „	1.708 ⁰

Werden diese Beobachtungen graphisch dargestellt, so entsteht eine Kurve, die die Zunahme der Drehung bis zum 5. Tage zeigt

und zwar am 2. Tage nur um wenig; am 3. und 4. Tage ist die Steigerung eine gleiche; am 5. Tage bereits abgeschwächt. Die 3 letzten Tage endlich haben nur so geringe Schwankungen aufzuweisen, daß dort der Drehungswinkel als konstant angesprochen werden kann.

Die spezifische Drehung bei Natronlicht wurde nach der Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{100\alpha}{l \cdot p \cdot d} \text{ berechnet.}$$

Werden in dieser Formel die Zahlenwerte eingeführt, so ist

$$\begin{aligned} \text{am 1. Tage: } [\alpha]_D &= \frac{100 \times 1.54}{1 \times 3.1446 \times 0.8095} = 60.50 \\ \text{„ 2. „ „} &= 60.89 \text{ (in gleicher Weise gefunden.)} \\ \text{„ 3. „ „} &= 63.21 \\ \text{„ 4. „ „} &= 65.61 \\ \text{„ 5. „ „} &= \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} 66.94 \text{ (im Mittel.)} \\ \text{„ 6. „ „} &= \\ \text{„ 7. „ „} &= \end{aligned}$$

Eine alkoholische Lösung reiner Gallussäure ist bei gleicher Konzentration optisch inaktiv.

Molekulargewichts-Bestimmung.

Aus der prozentischen Zusammensetzung der lufttrockenen Chebulinsäure berechnet Fridolin die Formel $C_{23}H_{24}O_{19} + H_2O$ (Molekulargewicht = 682); für die bei 100° getrocknete ein Molekül Wasser weniger enthaltende, $C_{23}H_{24}O_{19}$ (Molekulargewicht = 664). Es schien mir wünschenswert das Molekulargewicht zu kontrollieren.

Die von Raoult¹⁾ angegebene Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen, konnte nicht angewandt werden, weil die Chebulinsäure in den üblichen Lösungsmitteln zu wenig löslich ist. Befriedigende Resultate gab die Molekulargewichtsbestimmung nach der Ernst Beckmannschen Siedemethode.²⁾

Ich habe eine Reihe von Versuchen mit lufttrockener Chebulinsäure ausgeführt, welche noch ein Molekül Wasser enthält. Als Lösungsmittel wurden Äthylalkohol, Äthylacetat und Aceton benutzt. Das gefundene Molekulargewicht war durchgängig kleiner als das

¹⁾ Ann. der Chem. u. Phys. 6. VIII, 1886. pag. 317.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie IV, pag. 533 u. VI, pag. 437.

berechnete. Die Versuche mit Aceton gaben noch das beste Resultat, immerhin betrug die Abweichung —8·9 Proz.

Bei 100° getrocknete, vom Krystallwasser befreite Chebulinsäure gab dagegen normale Werte. Des niedrigen Siedepunktes und der hohen Konstante wegen benutzte ich jetzt nur Aceton.

Gramm Lösungs- mittel	Gramm Substanz	Gr. Subst. auf 100 Gr. Lösungsm.	Beobachtete Erhöhung in Graden C.	Gefunden Molekul. Gewicht	Abweich. v. ber. Molek.- Gew. 664 i. %
32·88	0·8492	2·5827	0·068	634	— 4·51
	1·8139	5·5167	0·138	667	+ 0·45
	2·5911	7·8801	0·181	719	+ 8·28
	3·4244	10·4151	0·230	756	+ 13·85

Somit ist wohl die Richtigkeit der Chebulinsäure-Formel bestätigt. Fridolin hat seine Annahme durch die Untersuchung von Zersetzungsprodukten gestützt. Chebulinsäure spaltet sich, wie schon erwähnt, in Gallus- und Gerbsäure. Dieser Prozesses geht, wie er glaubt, nach folgender Gleichung vor sich:

Salze.

Die Chebulinsäure hat die Fähigkeit, mit Metalloxyden Salze zu bilden, welche meist amorph und in Wasser unlöslich sind. Die Lösungen der Chloride der alkalischen Erden und der Magnesia, sowie Magnesiumsulfat, werden durch Chebulinsäure nicht gefällt. Dagegen fallen Zink, Kupfer und Kadmium aus ihren salzsauren Lösungen.

Wie aus den unten angegebenen Analysen des Baryt- und Zinksalzes hervorzugehen scheint, beruht dieses Verhalten darauf, daß die Chebulinsäure mit den Erdalkalien neutrale, mit den Schwermetallen aber basische Salze zu bilden im Stande ist, daß ferner die Chebulinsäure den Chloriden ersterer gegenüber eine zu schwache Säure ist. Die Acetate oben genannter Metalle werden sämtlich gefällt. Silbersalze — Nitrat und Acetat — werden von der Chebulinsäure reduziert.

Es wurden namentlich das Baryt- und Zinksalz dargestellt und näher untersucht. Dabei war es gleichgültig, ob die Chebulinsäure zum Fällen der Metalle in alkoholischer (30⁰/₀) oder heifser wässriger Lösung angewandt wurde. Die Chebulinsäurelösung war 1⁰/₀ig und die Metallsalzlösung 2⁰/₀ig.

Baryumsalz. 1,5 g Chebulinsäure wurden in 100 ccm Wasser heifs gelöst und mit einem geringen Ueberschufs von 2⁰/₀ Barytacetatlösung gefällt. Der Niederschlag wurde nach dem Absetzen abfiltriert und gewaschen. Er war amorph und feucht weiss, nahm aber beim Trocknen im Exsiccator eine hellgrüne Färbung an.

Die Analyse des bei 110⁰ getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

Der Baryumgehalt wurde als Sulfat bestimmt.

I.	0,1878 g	gaben	0,0322 g	BaSO ⁴	=	10,081 ⁰ / ₀	Ba
II.	0,1021	"	"	0,0176	"	"	= 10,135 ⁰ / ₀ "
III.	0,1471	"	"	0,0251	"	"	= 10,033 ⁰ / ₀ "
Im Mittel 10,08 ⁰ / ₀ Ba							

Im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd verbrannt:

I.	0,3084 g	gaben	0,5102 g	CO ² ¹⁾	=	45,118 ⁰ / ₀	C
			0,0850	"	H ² O	=	3,062 ⁰ / ₀ H
II.	0,3868	"	"	0,6365	"	CO ²	= 44,878 ⁰ / ₀ C
			0,1326	"	H ² O	=	3,809 ⁰ / ₀ H

Im Mittel = 45,00⁰/₀ C
3,43⁰/₀ H.

Die Formel Ba (C₂₈H₂₃O₁₉)₂

Gefunden:	verlangt:
Ba 10,08 Proz.	Ba 9,37 Proz.
C 45,00 "	C 45,93 "
H 3,43 "	H 3,14 "

Diese Resultate stimmen soweit überein, dafs die Einbasigkeit der Chebulinsäure — dem Baryt gegenüber — angenommen werden kann.

Ein Strontiumsalz wurde unter gleichen Bedingungen wie das Barytsalz gefällt. Der Niederschlag war noch feucht in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und wie mehrere Versuche zeigten, von nicht konstantem Gehalt an Strontium. Hier könnte das Waschwasser eine Zersetzung hervorgerufen haben.

¹⁾ Die Menge CO₂, welche an Baryt gebunden zurückbleibt, wurde berücksichtigt.

Zinksalz. 1,5 g Chebulinsäure wurden dem Barytsalz analog durch Zinkacetat in ein Zinksalz übergeführt. Nach dem Absetzen wurde der Niederschlag auf einem Saugfilter möglichst von der Mutterlauge getrennt und ohne vorheriges Waschen, auf Thonplatten gestrichen, getrocknet. Die ablaufende Mutterlauge gab mit Eisenchlorid keine Reaktion. Das erhaltene Salz war amorph, getrocknet, hellgrau und in Wasser unlöslich.

Zur Bestimmung des Zinkes wurde das Salz unter Zusatz von salpetersaurem Ammon verascht, der Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet, gegliht und als Zinkoxyd in Rechnung gebracht.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

I. 0,2198 g	gaben 0,0266 g ZnO = 9,71 Proz. Zn	
II. 0,2133 „ „	0,0256 „ „ = 9,63 „ „	
III. 0,2233 „ „	0,0268 „ „ = 9,63 „ „	
Im Mittel: 9,65 Proz. Zn.		
I. 0,2992 g	gaben 0,5003 g CO ₂ = 45,64 Proz. C	
	0,0843 „ H ₂ O = 3,13 „ H	
II. 0,3350 „ „	0,5592 „ CO ₂ = 45,52 „ C	
	0,0990 „ H ₂ O = 3,28 „ H	
III. 0,2233 „ „	0,3765 „ CO ₂ = 45,98 „ C	
	0,0612 „ H ₂ O = 3,05 „ H	
Im Mittel	Die Formel	Die Formel
gefunden: Zn(C ₂₈ H ₂₃ O ₁₉) ₂ + ZnO	verlangt: Zn(C ₂₈ H ₂₂ O ₁₉) ₂	verlangt:
Zn. 9,65 Proz.	Zn. 8,83 Proz.	Zn. 8,94 Proz.
C. 45,71 „	C. 45,65 „	C. 46,22 „
H. 3,15 „	H. 3,13 „	H. 3,02 „

Mit den gefundenen Zahlen stimmen, die von der ersten Formel verlangten besser, als die Zahlen der zweiten Formel.

Ein Cadmiumsalz wurde unter gleichen Bedingungen wie das Baryumsalz gefällt, gab aber keinen konstanten Gehalt an Cadmium.

Eine Verbindung der Gallussäure mit Kali kann erhalten werden, indem man eine ätherische Lösung ersterer mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge fällt. Wird Chebulinsäure analog behandelt, so erhält man je nach der Menge des Kalihydrats verschieden gefärbte Niederschläge, farblos, gelb oder grün. Zu analytischen Zwecken schienen sie ungeeignet zu sein und wurden daher nicht näher untersucht.

Aus den Resultaten obiger Analysen glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, daß die Chebulinsäure eine einbasische Säure ist und mit Baryum ein neutrales, mit Zink dagegen ein basisches Salz bildet.

Wegen der beschränkten Menge verwendbarer Chebulinsäure war es mir nicht möglich noch andere Salze konstanter Zusammensetzung zu ermitteln und zu analysieren.

Fridolin¹⁾ hat ein Kupfer- und ein Bleisalz dargestellt und analysiert. Das Kupfersalz enthielt 36,25 Proz. CuO (= 28,93 Proz. Cu) und es wurde ihm die Formel: $C_{28}H_{24}O_{19} \cdot 5 CuO$ beigelegt. Das Bleisalz enthielt 66,95 Proz. PbO (= 59,48 Proz. Pb), Formel: $C_{28}H_{24}O_{19} \cdot 6 PbO$.

Diese Resultate Fridolins erschüttern die Annahme der Einwertigkeit der Chebulinsäure nicht, bestätigen vielmehr, daß die Chebulinsäure mit Schwermetallen leicht basische Salze bildet. Bemerken muß ich allerdings, daß Fridolin nicht angiebt, wie konzentriert seine Lösungen waren und ob er neutrale Metallsalze zur Fällung benutzte. Ferner hat er die Niederschläge mit heißem Wasser ausgewaschen. Die von mir dargestellten Salze wurden schon durch Waschen mit kaltem Wasser entschieden nachteilig beeinflusst.

Auch mit Alkaloiden geht die Chebulinsäure Verbindungen ein, z. B. mit Morphin, Strychnin, Brucin, Atropin, Chinin, Cinchonin etc. Hier entstehen auch mit salz- und schwefelsauren Salzen Niederschläge. Fridolin erwähnt die Fällbarkeit des Cinchoninsulfates²⁾ durch Chebulinsäure. Gallussäure besitzt diese Eigenschaft nicht, wohl aber Gerbsäure und darauf begründete R. Wagner³⁾ eine quantitative Bestimmung der Gerbsäure.

Die Niederschläge der Chebulinsäure mit Alkaloiden sind in Alkohol leicht löslich, zu ihrer Fällung darf daher nur eine heiße wässrige Chebulinsäurelösung angewandt werden.

Dargestellt und untersucht wurde das Cinchoninsalz. 2 Grm. Chebulinsäure, in 200 ccm Wasser heiß gelöst, wurden mit einer gesättigten Cinchoninsulfatlösung (ca 1,3 Proz.) versetzt. Es schied

¹⁾ Diss. pag. 91.

²⁾ Diss. pag. 87.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 5 (1866) pag. 1.

sich ein flockiger Niederschlag ab, der nach dem Erkalten und Absetzen auf einem Saugfilter von der Mutterlauge getrennt wurde. Durch Versuche überzeugte ich mich, daß der Niederschlag nicht lange gewaschen werden durfte, denn das Waschwasser gab sonst mit Eisenchlorid eine Färbung, die Mutterlauge allein that es aber nicht. Die Verbindung wurde auf Thonplatten getrocknet.

Der Niederschlag war amorph und stellte, trocken und fein verrieben, ein blaßgelbliches Pulver dar. Die Verbindung ist geschmacklos.

Zu den Analysen wurde die Verbindung bei 110° getrocknet, wobei sie ihre Farbe nicht veränderte. Der Stickstoff wurde nach der Kjeldahl'schen Methode bestimmt; die zur Zerstörung nötige Schwefelsäure war nach Arnold mit 25 g Phosphorsäureanhydrid auf 75 ccm Schwefelsäure versetzt. Die Verbindung liefs sich leicht zerstören, Das Ammoniak wurde in überschüssiger Zehntel-Normal-Schwefelsäure aufgefangen und der Ueberschuss mit Zehntel-Normal-Natronlauge zurücktitriert, unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator.

I.	0,4075 g	sättigten	5,7 ccm	$\frac{1}{10}$ H_2SO_4	= 1,96 Proz. N
II.	0,5704 „	„	8,2 „	„	= 2,01 „
III.	0,3743 „	„	5,15 „	„	= 1,93 „

Im Mittel: 1,97 Proz. N.

Bei der Verbrennung im offenen Rohr mit vorgelegtem Kupferoxyd und blanker Silberspirale im Sauerstoffstrom ergaben:

I.	0,2261 g	0,4621 g	CO_2	= 55,74 Proz. C.
		0,0950 „	H_2O	= 4,67 „ H.
II.	0,2551 „	0,5177 „	CO_2	= 55,35 „ C.
		0,1041 „	H_2O	= 4,53 „ H.
III.	0,1921 „	0,3885 „	CO_2	= 55,16 „ C.
		0,0785 „	H_2O	= 4,54 „ H.

Im Mittel gefunden: Die Formel: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} (\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_{19})_2$ verlangt:

N.	1,97 Proz.	N.	1,73 Proz.
C.	55,42 „	C.	55,48 „
H.	4,58 „	H.	4,31 „

Das Cinchonin hat die Fähigkeit, sich sowohl mit einem, als auch mit 2 Molekülen einer einbasigen Säure zu verbinden. Die Verbindung der Chebulinsäure mit Cinchonin würde demnach einem sauren Salz entsprechen.

Ein analog dargestelltes Chininsalz erwies sich als nicht geschmacklos, wenn auch viel weniger intensiv bitter als salzsaures Chinin. Gerbsaures Chinin läßt sich bekanntlich in geschmacklosem Zustande herstellen.

Ich versuchte die Basizität der Chebulinsäure durch Titrieren mit Alkali festzustellen; sie löst sich in Laugen leicht. Doch selbst bei sehr starker Verdünnung und Anwendung von Zehntel-Normal-Natron, entstehen gefärbte Lösungen, die den Umschlag des Indikators nicht gut erkennen lassen. Die Resultate waren daher so schwankend, daß sie keinen Wert hatten.

Benzoyl-Verbindung.

E. Baumann¹⁾ empfiehlt Benzoylchlorid als Reagenz für Hydroxylgruppen, namentlich von Alkoholen. Auch andere Körper reagieren darauf. Die Chebulinsäure bestand diese Reaktion.

2.0 g Chebulinsäure wurde in 90 ccm. 10 Proz. Natronlauge gelöst und mit 5 ccm Benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis nur ein schwacher Geruch von letzterem sich wahrnehmen ließ. Es trat bald Reaktion ein, indem sich harzige Kügelchen abschieden, die sich allmählig zu einer teigartigen Masse vereinigten. Die Reinigung dieses Produktes machte einige Schwierigkeiten; es läßt sich seiner harzigen Beschaffenheit wegen nur oberflächlich auswaschen, da das Waschwasser nicht in die inneren Teile eindringen kann. Die Benzoyl-Verbindung wurde daher im Exsikkator vollständig getrocknet und fein verrieben, und in diesem Zustande so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis mit Silbernitrat im Waschwasser keine Trübung mehr eintrat. Es verblieb jedoch noch immer eine saure Reaktion des Waschwassers von anhaftender Benzoesäure, die mit Wasser allein nicht zu entfernen war. Die überschüssige Benzoesäure wurde so fortgeschafft, daß die Benzoyl-Verbindung abermals getrocknet und fein verrieben wurde. Nun wurde mit niedrig siedendem Petroleumäther gewaschen und zum Schluss der Petroleumäther mit Äther verdrängt. Das so gereinigte Produkt gab, in staubfeinem Zustande mit Wasser angeschüttelt, weder eine Chlorreaktion, noch wirkte es auf Lackmuspapier. Der Geruch nach Benzoylchlorid war vollständig geschwunden, die gereinigte Benzoyl-Verbindung zeigte nach wochenlangem Stehen im Exsikkator einen schwachen aromatischen Geruch, der derselben eigentümlich zu sein scheint.

¹⁾ Ber. der deutsch. chem. Ges. 19. IV (1886) pag. 3218.

Die Benzoyl-Verbindung ist gelblich und amorph. Beim Erwärmen zwischen Uhrgläsern schmilzt sie und es sublimiert Benzoesäure. Chloroform und Benzol lösen leicht, Alkohol erst nach längerem Stehen, Äther löst nur wenig und Petroleumäther und Wasser gar nicht. Konz. Schwefelsäure löst leicht unter Bräunung; wurde der Lösung Wasser zugesetzt, so trübte sie sich ein wenig. Der Schmelzpunkt der Benzoyl-Verbindung wurde im Quecksilberbade im offenen Kapillarröhrchen mit elektrischem Läutesignal bestimmt und betrug im Mittel aus 4 Bestimmungen $88,5^0$ (unkorrigiert.)

Die im Exsikkator getrocknete Benzoyl-Verbindung gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

I. 0,2215 g	gaben:	0,0800 g H_2O	=	4,013 Proz.	H
		0,5090 „ CO_2	=	62,672 „	C
II. 0,2075 „	„	0,0730 „ H_2O	=	3,908 „	H
		0,4745 „ CO_2	=	62,366 „	C
III. 0,2800 „	„	0,1105 „ H_2O	=	4,385 „	H
		0,6376 „ CO_2	=	62,104 „	C
IV. 0,1689 „	„	0,0583 „ H_2O	=	3,835 „	H
		0,3913 „ CO_2	=	63,184 „	C

Im Mittel gefunden:

Es verlangt die Formel

C. 62,580 Proz.

C. 62,22 Proz.

H. 4,035 „

H. 3,70 „

O. 33,385 „

O. 34,07 „

Um die Benzoylgruppen in Verbindungen zu bestimmen, versetzt man sie in der Regel mit überschüssiger titrierter Natronlauge, ermittelt die Menge der gesättigten Natronlauge und kann hieraus den Benzoylgehalt berechnen.

Bei der Benzoylchebulinsäure konnte dieses Verfahren nicht angewendet werden, denn einmal sättigt die sich zurückbildende Chebulinsäure einen Teil der Natronlauge, und zweitens nimmt die alkalische Lösung der Chebulinsäure, wie bereits erwähnt, an der Luft eine dunkle Färbung an, die den Umschlag des Indikators nicht deutlich sichtbar macht. Ich erzielte daher nur ganz unbrauchbare Resultate.

Das Produkt der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chebulinsäure ist wahrscheinlich eine Tetrabenzoylchebulinsäure.

Die große Anzahl von Sauerstoffatomen im Molekül der Chebulinsäure läßt mehr als 4 Hydroxylgruppen in demselben annehmen. Zur Bestimmung derselben stellte Fridolin¹⁾ eine Acetylverbindung her (durch Kochen von Chebulinsäure mit Acetanhydrid). Er erhielt eine Verbindung, die in der Formel $C_{28}H_8(C_2H_3O)_{16}O_{19}$ ihren Ausdruck findet. Ihre Zusammensetzung entsprach folgenden Zahlen:

C. 53,97 Proz.

H. 4,17 „

O. 41,86 „

Die Acetylgruppen sind leider nicht als solche gesondert bestimmt worden. Es erscheint mir daher zweifelhaft, ob wirklich soviel Acetylgruppen vorhanden gewesen sind, denn 15—17 Acetylgruppen in das Molekül der Chebulinsäure eingeführt, geben in ihrer prozentischen Zusammensetzung so geringe Differenzen, daß eine Elementar-Analyse allein kaum ausschlaggebend sein kann.

Eine für die Analyse brauchbare Acetylverbindung war mir nicht möglich zu erhalten. Wurde Chebulinsäure mit Acetanhydrid am Rückflußkühler gekocht, so war das Produkt fast unveränderte Chebulinsäure. Erhitzte ich aber im Druckfläschchen etwa bis auf den Siedepunkt (Acetanhydrid siedet bei 137°), so trat eine Verkohlung ein und es konnten keine weiteren Produkte abgeschieden werden.

Phenylhydrazin-Verbindung.

Wird 1 Teil Chebulinsäure mit 25 Teilen frischbereiteten E. Fischer'schen Reagens — 2 Grm. salzsaures Phenylhydrazin und 3 Grm. essigsaures Natron in 25 ccm. Wasser gelöst — übergossen und im Becherglase im Dampfbade erhitzt, so tritt alsbald eine rotgelbe Färbung auf und es scheidet sich weiter ein brauner, öligler Absatz an den Rändern ab. Bei weiterem Stehen auf dem Dampfbade tritt nach etwa einer halben Stunde eine vollständige Lösung ein. Läßt man die Lösung nun erkalten, so scheidet sich am Boden des Gefäßes eine braune, knetbare Masse ab, die das Aussehen eines weichen Harzes hat und amorph ist. Die wässrige Flüssigkeit wurde abgesehen und die Masse wiederholt mit Wasser durchgeknetet.

¹⁾ Diss. pag. 92.

Die Phenylhydrazin-Verbindung stellt, lufttrocken und fein verrieben, ein ziegelrotes Pulver dar. Sie löst sich in heißem Wasser mit schwachsaurer Reaktion auf, beim Erkalten nimmt die Flüssigkeit eine gelbrote Trübung an, indem sich die Verbindung in kleinen Tröpfchen wieder abscheidet. In Alkohol ist sie leicht löslich; der alkoholischen Lösung kann Wasser bis zu einer gewissen Verdünnung zugefügt werden, ohne daß eine Trübung entsteht. In Äther ist sie weniger leicht löslich.

In alkoholischer Lösung ruft Eisenchlorid eine schwarzblaue, in sehr verdünnter Lösung eine grüne Färbung hervor; wird etwas Soda oder Ammoniumkarbonat zugefügt, so geht die Lösung in schmutzig-violettrot über und es entsteht ein Niederschlag. Mit Natronlauge tritt eine charakteristische Farbenreaktion auf von der noch die Rede sein wird. Der Schmelzpunkt lag bei 142° (unkorr.).

Böttinger¹⁾ hat das Verhalten des Phenylhydrazins dem Tannin gegenüber studiert und hat eine wohlcharakterisierte Verbindung erhalten. Wehmer und Tollens²⁾ konnten im käuflichen Tannin keinen Zucker nachweisen — durch Bildung von Lävulinsäure, — es ist daher dem Gerbstoff eigentümlich, mit Phenylhydrazin eine Verbindung einzugehen. Wird dieser Verbindung, wie Böttinger fand, etwas konz. Natronlauge zugesetzt, so tritt eine intensive grünblaue Färbung ein.

Auch ich habe mich überzeugt, daß sich aus der Chebulinsäure keine Lävulinsäure bildet. Es hatte sich bei der Behandlung mit conc. Salzsäure Gallussäure gebildet, die Silbernitrat reducierte.

Ich habe Tannin, wie auch Gallussäure, in gleicher Weise, wie oben für Chebulinsäure angegeben, mit Fischer'schem Reagens behandelt und die erhaltenen Produkte mit der Chebulinsäure-Verbindung auf ihr Verhalten gegen Natronlauge verglichen.

Werden die Produkte auf Uhrgläschen in Alkohol gelöst und einige Tropfen konz. Kalilauge zugefügt, so giebt:

I. Tannin: eine prachtvolle grün-blaue Färbung. Als bald tritt eine Gasentwicklung ein und es röten sich die Ränder, nach und nach wird die ganze Flüssigkeit himbeerrot und später braunrot. Die himbeerrote Lösung zeigt im Spektroskop zwischen blau und grün

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 246 pag. 128 u. 255 pag. 341.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 243 pag. 327.

eine Verdunkelung, kein deutliches Band. Die Stärke der Absorption hängt von der Konzentration ab.

II. Chebulinsäure: nur rasch vorübergehend eine grüne Färbung, die sehr bald einer himbeerroten, dann braunroten Platz macht. Spektroskopisch gleich I.

III. Gallussäure: gar kein grün, sondern gleich himbeerrot, dann braunrot. Spektroskopisch gleich I.

Die Produkte scheinen demnach nicht gleich zu sein, da nur der Schluß der Einwirkung von Kalilauge das gleiche Bild zeigt.

Obgleich ich die Phenylhydrazin-Verbindung nicht für einheitlich halte, habe ich den Stickstoff in derselben bestimmt. Es wird vielleicht späteren Untersuchern gelingen die Verbindung krystallinisch und rein zu erhalten. Nach Kjeldahl wurde der Stickstoff bestimmt und es sättigten 0.391 g 11.2 ccm Zehntel-Normal-Schwefelsäure = 4.01 Proz. Stickstoff.

Einwirkung von Salzsäure-Gas in alkoholischer Lösung.

Fridolin hat nach den Angaben von Schiff für Gallussäure-Aethylester¹⁾ einen Chebulinsäure-Aethylester²⁾ dargestellt. Bei Wiederholung dieses Versuches kam ich zu anderen Resultaten.

10 g Chebulinsäure wurden in 50 ccm absoluten Alkohols gelöst, die heiße Lösung mit Salzsäuregas gesättigt, etwas eingedampft und der sirupdicken Lösung kalkfreies Baryumkarbonat im Überschuß zugesetzt; alsdann wurde getrocknet. Ernst und Zwenger³⁾ raten bei der Darstellung des Gallussäure-Aethylesters die Masse einige Zeit über 100° zu erhitzen, damit die Krystallisation später leichter vor sich geht. Diesen Vorschlag befolgte auch ich. Die gepulverte Masse wurde hierauf mit Äther erschöpft und dieser verdunstet. Es hinterblieb eine amorphe Masse, die auch nach abermaligem Lösen in Äther und Verdunsten nicht krystallinisch wurde, und sich auch aus heißem Wasser, worin sie leicht löslich war, nur amorph abschied. Diese Masse war nicht einheitlich, denn siedendes Chloroform entzog einen krystallinischen Körper, den ich vorläufig mit A.

¹⁾ Diss. pag. 92

²⁾ Schiff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 163 (1872). pag. 216.

³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 159. pag. 28.

bezeichne, während die Hauptmenge amorph hinterblieb; ich bezeichne letztere mit B. Diese Reinigung mit Chloroform wurde mehrere Male vorgenommen.

Der aus Chloroform erhaltene krystallinische Körper A. hatte die eigentümlichen Formen des Gallussäure-Aethyläthers; bei näherer Untersuchung erwies er sich in der That als solcher. Löslichkeitsverhältnisse, Reaktionen und Schmelzpunkt waren die nämlichen. Der Schmelzpunkt lag zwischen 150° – 152° . Ernst und Zwenger geben 150° an, andere Autoren fanden andere Zahlen.

Der Körper B. war amorph und, fein zerrieben, hellgelb gefärbt. Aufser in Äther, löst er sich leicht in Alkohol. Kaltes Wasser löst nicht viel von diesem Produkte auf, warmes dagegen löst es leicht; beim Erkalten scheidet es sich jedoch nur wieder amorph ab, Wäre B. unveränderte Chebulinsäure gewesen, so hätte sie sich krystallinisch abscheiden müssen. Die wässrige Lösung reagierte sauer. Der Geschmack war adstringierend und nachhaltig bitter.

Eisenchlorid gab in verdünnter Lösung eine schwarzblaue, in konzentrierter eine grünliche Färbung. Cinchoninsulfat und Leim wurden gefällt, Silbernitrat in der Kälte und Fehling'sche Lösung beim Kochen reduciert. Natronlauge gab eine braune Lösung, Barytwasser eine malachitgrüne Fällung. Cyankaliumlösung wurde beim Schütteln rosa gefärbt. Vanadinsaures Ammon gab eine olivgrüne Färbung, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, eine grüne, bald ablassende Lösung. Bleiacetat, Kupfersulfat, Zinkacetat gaben Fällungen, ebenso Barytacetat. Die Acetate des Calciums, Magnesiums und Strontiums gaben nur geringe Fällungen.

Bei 100° darf die Substanz nicht getrocknet werden, da hierbei eine starke Bräunung eintritt. Im offenen Kapillarröhrchen erhitzt, schmilzt sie bei 132° unter Zersetzung. Zwischen Uhrgläsern vorsichtig bis in die Nähe des Schmelzpunktes erhitzt, sublimieren Krystalle, die in ihrer Form durch die Temperatur beeinflusst werden, meist aber Nadeln darstellen. Der Rückstand ist eine schwarze Masse. Eine Elementaranalyse des Sublimates konnte nicht ausgeführt werden, weil die Ausbeute zu gering war. Das Verhalten Reagentien gegenüber liefs jedoch auf Pyrogallol schliessen.

Die Elementaranalyse der mehrere Wochen über Kalk und Schwefelsäure aufbewahrten, lufttrockenen Substanz B. gab folgende Zahlen:

I.	0,2607 g	gaben	0,1013 g	H ₂ O =	4,317 Proz.	H
			0,4641 "	CO ₂ =	48,446 "	C
II.	0,3195 "	"	0,1373 "	H ₂ O =	4,774 "	H
			0,5590 "	CO ₂ =	47,716 "	C
III.	0,2593 "	"	0,1110 "	H ₂ O =	4,756 "	H
			0,4560 "	CO ₂ =	47,961 "	C
IV.	0,3180 "	"	0,1270 "	H ₂ O =	4,437 "	H
			0,5562 "	CO ₂ =	47,701 "	C

Im Mittel
gefunden

C = 47,96 Proz.

H = 4,57 "

Hieraus lassen sich die Formel C₈H₉O₆ und Multipla derselben berechnen.

Ein Barytsalz dieser Verbindung wurde dargestellt, indem eine verdünnte wässrige Lösung mit Barytacetatlösung (2 Proz.) heiss gefällt wurde. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag auf einem Saugfilter abfiltriert, einige Male mit wenig Wasser ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet. Der Niederschlag war amorph. Der Barytgehalt wurde nach dem Verbrennen als Sulfat bestimmt.

I.	0,192 g	gaben	0,0223 g	BaSO ₄ =	6,83 Proz.	Ba.
II.	0,209 "	"	0,0250 "	" " =	7,03 "	"
				Im Mittel	6,93 Proz.	Ba.

Ein Bleisalz wurde analog dargestellt. Der Bleigehalt wurde durch Veraschen und Oxydieren bestimmt.

I.	0,1292 g	gaben	0,0430 g	PbO =	30,893 Proz.	Pb.
II.	0,1376 "	"	0,0462 "	" " =	31,166 "	"
				Im Mittel	31,03 Proz.	Pb.

Werden einige dg Gallussäure-Äthylester mit verdünnter Natronlauge aus Glaskolben kleinster Dimension destilliert, so erhält man leicht noch nachweisbare Mengen Äthylalkohol. Der Körper B. in gleicher Weise behandelt, gab ein Destillat, welches die Jodoformprobe bestand (der Niederschlag war amorph), eine Bildung von xanthogensaurem Kali aber konnte nicht beobachtet werden.

Aus obigen Resultaten glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass sich die Chebulinsäure in alkoholischer Lösung durch Salzsäure in Gallussäure und eine der Gerbsäure ähnliche Substanz gespalten

hat, die keinen Ester bildet — wenigstens nicht unter den obwaltenden Umständen.

Spaltung mittelst Schwefelsäure.

Wie schon mehrmals erwähnt, spaltet sich die Chebulinsäure in Gallussäure und Gerbsäure. Die Resultate des letzten Abschnittes bestätigen die Angabe Fridolin's. In der Hoffnung, auch die Gerbsäure durch Hydrolyse, d. h. die Chebulinsäure vollständig in Gallussäure umzuwandeln, habe ich die bei 100° getrocknete Chebulinsäure mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration bestimmte Zeit im offenen Gefäß am Rückfluschkühler gekocht. Die Zersetzung trat bald ein, denn die abgekühlte Flüssigkeit blieb klar. Es wurde hierbei immer ein Teil Chebulinsäure mit 50 Teilen der verdünnten Schwefelsäure zusammengebracht. Nach Beendigung des Kochens wurde die saure Lösung mit Äther so lange ausgeschüttelt, als noch etwas gelöst wurde. Der Äther wurde alsdann verdunstet, der Rückstand getrocknet und gewogen. Er bestand aus Gallussäure.¹⁾

Die Lösung nahm bald eine tiefrotbraune Farbe an und es schied sich ein beträchtlicher schwarzbrauner Niederschlag ab, der jedoch nicht mit Ellagsäure identifiziert werden konnte.

I. 0,5035 g Chebulinsäure mit 5 Proz. Schwefelsäure 6 Stunden lang gekocht, gaben 0,2525 g Gallussäure = 50,15 Proz.

II. 0,5565 g mit 10 Proz. H_2SO_4 6 Stunden gekocht, gaben 0,311 g Gallussäure = 55,88 Proz.

III. 0,7175 g mit 12,5 Proz. H_2SO_4 3 Stunden gekocht, gaben 0,4335 g Gallussäure = 60,42 Proz.

IV. 0,6818 g mit 15 Proz. H_2SO_4 3 Stunden gekocht, gaben 0,4335 g Gallussäure = 63,58 Proz.

V. 0,6462 g mit 20 Proz. H_2SO_4 3 Stunden gekocht, gaben 0,4477 g Gallussäure = 69,28 Proz.

Bei den Versuchen III—V mußte die Zeit gekürzt werden, denn die Lösungen wurden dunkelbraun und es schied sich ein geringer schwarzer Niederschlag ab.

VI. 0,7736 g mit 33 Proz. H_2SO_4 3 Stunden gekocht, gaben 0,5075 g Gallussäure = 65,60 Proz.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß sich die Chebulinsäure bei der Hydrolyse dem Tannin nicht analog verhält. Die größte

¹⁾ Wurde Tannin 6 Stunden lang mit 10 Proz. Schwefelsäure gekocht, so fand ich fast seine ganze Menge als Gallussäure wieder.

Ausbeute an Gallussäure wurde mit 20prozentiger Schwefelsäure erhalten. Woraus der schwarzbraune Niederschlag besteht und was sich aus dem Rest der Chebulinsäure gebildet hat, ist mir zur Zeit nicht möglich zu sagen. Wird die saure wässrige Lösung, nach Entfernung der Gallussäure, vom gelösten Äther befreit und mit Essigäther ausgeschüttelt, so hinterläßt dieser beim Verdunsten nur einen amorphen Rückstand.

Die Reduktionsversuche, welche ich mit der Chebulinsäure ausführte, waren, aus Mangel an Material, nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet. Auch bei der Reduktion der Gallussäure und des Tannins konnte ich Benzoësäure und Salicylsäure, welche nach den Angaben von Guignet (Compt. rend. 113, 200) entstehen sollen, nicht mit Sicherheit nachweisen.

Bestimmung des Eisens im Brunnenwasser auf kolorimetrischem Wege und Verwendung der Gerbsäure zu diesem Zwecke

von Dr. F. Gerhard in Wolfenbüttel.

Eingegangen den 10. XII. 1892.

Das Vorkommen von Eisen in Trinkwässern hat seit einigen Jahren eine erhöhte Bedeutung gewonnen. Während es nämlich in früheren Zeiten meist üblich war, für städtische Wasserleitungen das Wasser der nahen Flüsse zu verwenden, kommt man hiervon mehr zurück und sucht das nötige Wasser dem Untergrunde mittels Tiefbrunnen zu entnehmen. Solches Wasser ist in der Tat häufig auch sehr rein und gut, und ein bei weitem besseres Trinkwasser, als das der Flüsse.

Nun macht man aber häufig die Erfahrung, daß das Wasser solcher Tiefbrunnen sich eisenhaltig zeigt. Sehr bekannt ist dies in letzter Zeit bei dem Bohren von Brunnen in der Stadt Hamburg geworden, wo die meisten derselben ein eisenhaltiges Wasser lieferten. Und auch in anderen Orten, besonders der norddeutschen Tief-Ebene hat man diese Beobachtung gemacht. So kamen denn die Analytiker