Ueber Phlobaphen, Eichenroth und Lohgerberei;

von Privatdocent Dr. Carl Böttinger.

(Mittheilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

(Eingelaufen am 22. Februar 1880).

Historisches. — Ungeachtet Hlasiwetz *) in seiner klassischen Untersuchung über die Beziehungen der Gerbsäuren, Phlobaphene und Harze auf die Bedeutung der einen dieser Körperklassen, der Phlobaphene, für die regressiven Stoffmetamorphosen des Pflanzenleibes hingewiesen hatte, wissen wir über die chemische Natur dieser Körper heute kaum mehr, als aus den Untersuchungen von Stähelin und Hofstetter **) hervorgeht, wenn auch seitdem von mehreren Chemikern, wie A. Grabowski ***) und J. Oser †), Forschungen über diese und ähnliche Substanzen ausgeführt worden sind. Stähelin und Hofstetter's Arbeit ist eine rein analytische, sie bringt den Nachweis, daß Phlobaphene von im wesentlichen ähnlichem Charakter sich in den Rinden verschiedener Pflanzen vorfinden, und ertheilt Aufschluß über die empirische Zusammensetzung derselben; Grabowski und Oser ergehen sich dagegen in Vermuthungen rücksichtlich der Beziehungen des Eichenphlobaphens zum Eichenroth, welches ein Spaltungsproduct der Eichengerbsäure ist, und anderen Pflanzenstoffen.

*) Diese Annalen **143**, 306.

) Dasselbst **51, 68.

***) Dasselbst **145**, 1.

†) Wien. Acad. Ber. 1876, 2. Abth., S. 181.

Stähelin und Hofstetter beziehen die Phlobaphene auf ein und dasselbe Radical $C_{16}H_8O_4$ und finden, daß die Differenzen, welche die bei der Analyse der verschiedenen Stoffe gewonnenen Zahlen zeigen, durch die Anlagerung von mehr oder weniger Wassermoleculen zu jenem Radical bedingt sind. Grabowski ertheilt dem Phlobaphen und dem Eichenroth die Formel $C_{28}H_{24}O_{14}$, während J. Oser durch die Formel $C_{14}H_{10}O_6$ die Zusammensetzung des Eichenroths am besten auszudrücken glaubt; denn ihm scheint es, dieser Ausdruck erkläre sowohl die Spaltung der Eichengerbsäure, für welche er die Formel $C_{30}H_{20}O_{11}$ aufstellt, in Zucker und Eichenroth :

als auch vermuthete Beziehungen des Eichenroths zum Tannin, in welchem sich ja gleichfalls 14 Atome Kohlenstoff befinden.

Die folgenden Blätter werden zeigen, daß die J. Oser'sche Auffassung nicht aller Begründung entbehrt, aber auch, daß die oben genannten Forscher mit mehr oder weniger unreinen Körpern, mit Gemengen also arbeiteten, deren chemische Eigenschaften wesentlich andere sind als die, welche den reinen Körpern zukommen.

Darstellung des Phlobaphens und der Eichengerbsäure.

Phlobaphen. — Zur Darstellung des Phlobaphens und der Eichengerbsäure diente Eichenlohe (22 Kilo), welche zunächst zur Entfernung von Fett, Wachs, Chlorophyll und kleinen Mengen Gallussäure mit Aether, alsdann mit Alkohol möglichst erschöpft wurde. Der braun gefärbte, klare, alkoholische Auszug wurde auf dem Wasserbad verdampft. Es bleibt eine halb feste, halb zähflüssige Masse zurück von brauner Farbe und kräftigem, erfrischenden, an Lohe erinnernden Geruch, welcher durch Aether noch etwas wachsartige Materie entzogen wurde. Die Masse verwandelt sich während des

Durchknetens mit Aether in rundliche, sehr hygroskopische Klumpen, welche gröfsere Mengen der Flüssigkeit mechanisch zurückhalten und nur durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade davon befreit werden können. Der Rückstand besteht wesentlich aus zwei Bestandtheilen, von welchen sich der eine in Wasser leicht löst — *Gerbsäure* —, der andere in Wasser unlöslich ist — *Phlobaphen*.

Ungeachtet dieser so verschiedenen Löslichkeit der beiden Stoffe können dieselben durch alleinige Behandlung mit Wasser doch nicht vollkommen von einander getrennt werden.

Gerbsäurehaltiges Wasser löst nämlich das Phlobaphen in der Wärme verhältnifsmäfsig leicht und in um so gröfserer Menge auf, je reichlicher es Gerbsäure enthält; nach längerem Stehen der erkalteten und stark verdünnten Flüssigkeit scheidet sich das Phlobaphen in Form eines rothbraunen Pulvers wieder ab. Diese Löslichkeit des Phlobaphens durch Vermittelung der Gerbsäure erschwert ungemein die Trennung und Reindarstellung der Stoffe, er bedingt, dafs die ersten gerbsäurereichen wässrigen Auszüge stets beträchtliche Mengen Phlobaphen in Lösung führen. Je öfter das Phlobaphen mit frischem siedenden Wasser behandelt wird, um so weniger gefärbte Auszüge werden gewonnen, bis diese endlich statt braunroth nur mehr wenig hellstrohgelb erscheinen. Wird jetzt das zurückgebliebene, in Wasser unlösliche Phlobaphen mit concentrirter Gerbsäurelösung übergossen, so werden wiederum beträchtliche Mengen desselben aufgelöst.

Das in heifsem Wasser unlösliche Phlobaphen ist aber keineswegs rein, es haftet ihm noch Gerbsäure in kleiner Menge an, welche von dem zu Knollen zusammengeballten Stoff *mechanisch* zurückgehalten wird und erst durch wiederholtes Extrahiren mit heifsem Alkohol, der die Masse besser als heifses Wasser durchdringt, Verdampfen des Auszugs und Behandeln des Rückstands mit siedendem Wasser entfernt

werden kann. Die ersten heißen alkoholischen Auszüge des in reinem Zustande in heißem Alkohol fast unlöslichen Phlobaphens sind tief dunkelbraun gefärbt, sie enthalten neben verhältnißmäßig wenig Gerbsäure außerordentlich viel Phlobaphen. Dafs die Löslichkeit des zuletzt erwähnten Körpers in Alkohol nur durch die beigemengte Gerbsäure bedingt ist, läfst sich leicht erkennen. Werden nämlich die alkoholischen Auszüge auf dem Wasserbade verdampft und dem Rückstand die anhaftende Gerbsäure mittelst heißen Wassers entzogen, so bleibt das Phlobaphen als in Alkohol unlöslicher Stoff zurück. Zweimalige Wiederholung des allerdings mühseligen und zeitraubenden Verfahrens genügt meistens zur Gewinnung reinen Phlobaphens.

Eichengerbsäure und Eichenroth. — Ehe ich indessen zur Beschreibung des Phlobaphens übergehe, dürften einige Worte über das Verfahren zur Reindarstellung der Eichengerbsäure am Platze sein. Die von der Reinigung der vor genannten Substanz stammenden wässrigen Auszüge werden bis zur Abscheidung des suspendirten Phlobaphens stehen gelassen, alsdann auf dem Wasserbade verdampft. Während des Eindampfens fällt unreines Phlobaphen aus, weshalb die nicht allzu concentrirte Flüssigkeit zweckmäßig decantirt wird. Die hinreichend concentrirte mit einer Haut überzogene Flüssigkeit wird, um das Phlobaphen möglichst vollkommen zu entfernen, mit viel kaltem Wasser verdünnt, durchgeseiht, nochmals eingedampft, wieder mit Wasser gefällt und das Verfahren wenn nöthig wiederholt. Nur auf diese Weise kann Gerbsäurelösung gewonnen werden, welche beim Stehen an der Luft zu einem in Wasser klar und vollkommen löslichen Firnifs eintrocknet.

Die concentrirte Gerbsäurelösung gesteht beim Versetzen mit kalter verdünnter Schwefelsäure zu einem flockigen

Brei *), der sich aber bei *gelindem* Erwärmen vollkommen verflüssigt. Bei steigender Temperatur beginnt die Zersetzung der Gerbsäure, die sich durch heftiges Stossen der Flüssigkeit ankündigt und in der Abscheidung eines schmierigen, in der Kälte zu einer compacten braunrothen Masse erstarrenden Körpers endigt. Sehr verdünnte Gerbsäurelösungen scheiden statt dieser Massen ein feines braunrothes Pulver, das sogenannte Eichenroth ab. Das zweite Spaltungsproduct der Gerbsäure ist Zucker.

Da ich größerer Quantitäten von Eichenroth benöthigt war, so mußte ich Gerbsäure in concentrirter Lösung mit Schwefelsäure spalten. Das rohe Eichenroth wurde wiederholt mit heißem Wasser, hierauf mit siedendem Alkohol extrahirt. So gereinigt bildet es ein zu dicken bröcklichen Massen zusammengeballtes Pulver, welches dem Phlobaphen äußerlich durchaus gleicht und auch dessen Eigenschaften besitzt.

Die *Identität* des Phlobaphens und Eichenroths konnte in der That durch ein eingehendes Studium dargethan werden. Beide Stoffe besitzen nicht allein dieselben physikalischen Eigenschaften, sondern sie verhalten sich auch durchaus übereinstimmend gegen Reagentien, z. B. gegen Oxydationsmittel, Zinkstaub, schmelzendes Kali, Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid, rauchende Salzsäure, so daß ich glaube, im nachfolgenden die beiden Körper gemeinschaftlich besprechen zu sollen.

*) Es erscheint daher nicht unmöglich, daß die Gerbsäure in Berührung mit Haut eine ähnliche Reaction zeigt oder gar gespalten wird. Für diese Ansicht spricht auch der Umstand, daß schwere Häute (Sohlleder) vor dem Gerben geschwellt werden.

Eigenschaften, Zusammensetzung und Derivate des Phlobaphens (Eichenroths).

Das Phlobaphen bildet ein zu Klumpen zusammengeballtes Pulver von röthlichbrauner Farbe. Es entwickelt, auf Platinblech erhitzt, zunächst geringe Mengen Dampf und verwandelt sich dann in schwer verbrennliche Kohle. Es löst sich nicht in siedendem Wasser, nicht in kaltem Alkohol, Aether und siedendem Benzol, nur spurenweise, wenn bei 100° getrocknet gar nicht, in siedendem absoluten Alkohol, nicht in der wässrigen Lösung anorganischer Säuren, nicht in concentrirter Essigsäure, weder in Soda- noch in Tanninlösung, in geringer Menge in siedendem Phenol, siedendem Kreosot, in etwas reichlicherer, aber immerhin sehr geringfügiger Quantität in der heißen concentrirten Lösung von Glycerin. Wird das Phlobaphen mit Alkohol benetzt, so saugt es denselben auf; wird es mit größeren Mengen Alkohol gekocht, so quillt es auf und nimmt schwammartige korkähnliche Beschaffenheit an. In gleicher Weise, aber nicht so auffallend, wirkt siedendes Wasser.

Das Phlobaphen löst sich in ziemlicher Menge in Eichengerbsäurelösung auf, auch die Lösung des bei der Spaltung der Gerbsäure auftretenden Zuckers darf als Lösungsmittel für Eichenroth angesprochen werden.

Das Phlobaphen löst sich in den wässrigen Lösungen der Alkalien auf. Die Flüssigkeit ist rothbraun gefärbt und absorbirt Sauerstoff. Wird sie unter Ersatz des verdampfenden Wassers andauernd gekocht (drei Wochen lang), so erleidet das Phlobaphen eine partielle, jedoch geringfügige Zersetzung, insofern Aether der angesäuerten, vom Unlöslichen abfiltrirten Flüssigkeit Spuren einer krystallinischen Säure entzieht, deren Lösung von Eisenchlorid violett gefärbt wird.

Das Phlobaphen wird von Eisenchloridlösung geschwärzt.

Oxydationsmittel, z. B. concentrirte Salpetersäure oder verdünnte Chromsäure, verbrennen das Phlobaphen fast gänzlich zu Kohlensäure und Wasser. Die Einwirkung der Uebermangansäure auf alkalische Lösungen des Phlobaphens ist gleichfalls eine äußerst energische und führt wesentlich zu Kohlensäure und Wasser.

Wird Phlobaphen mit Wasser und Zinkstaub (mit oder ohne Zugabe von Schwefelsäure) gekocht, so entwickelt es einen an „Hagebutten“ erinnernden Geruch. Wässrige schweflige Säure verändert es nicht.

Nicht günstigeren Erfolg hatten Versuche, aus dem Phlobaphen durch Erhitzen mit Zinkstaub einen aromatischen Kohlenwasserstoff abzuscheiden. Fein gepulvertes Phlobaphen oder Eichenroth wurde mit Zinkstaub (Gewichtsverhältniß 1 : 4; 1 : 6) gemischt aus kleinen Retörtchen destillirt. Die Zersetzungsproducte, wesentlich aus Wasser, brennbaren, im Gemisch mit Luft detonirenden Gasen bestehend, enthalten nur so kleine Mengen öligter Substanzen beigemischt, daß an deren Untersuchung nicht gedacht werden konnte. Das wässrige Destillat zeigte beim Versetzen mit Eisenchlorid die Reactionen einer verdünnten Brenzcatechinelösung.

Das Phlobaphen wird nach Grabowski durch *schmelzendes Kali* in Protocatechusäure und Phloroglucin umgewandelt; über die Ausbeute an diesen Stoffen giebt Grabowski nichts an. Ich habe den Versuch wiederholt und größere Mengen Phlobaphen und Eichenroth (je 50 g) verarbeitet. Als Producte der Reaction habe ich mehrere Gramm Protocatechusäure, etwa 1 g Essigsäure und äußerst kleine Mengen einer phenolartigen Substanz, welche allerdings den Reactionen nach Phloroglucin sein kann, gewonnen.

Die Protocatechusäure zeigte die bekannten Reactionen. Sie wurde zum Ueberfluß mit von Kahlbaum bezogenem Material verglichen und damit identisch befunden.

Die Essigsäure wurde aus der mit Schwefelsäure angesäuerten, mit Aether ausgeschüttelten Schmelzlösung abdestillirt und in das so charakteristische Silbersalz umgewandelt.

Zu den Analysen des Phlobaphens und Eichenroths diente gepulvertes, durch Erhitzen auf 108° sorgfältig getrocknetes Material. Diese Temperatur ist zum Trocknen vollkommen genügend, die Proben verlieren beim Erhitzen auf höhere Temperatur nichts mehr an Gewicht.

a) *Phlobaphen* :

I. 0,2807 g Substanz lieferten 0,6161 CO_2 und 0,1130 H_2O .

II. 0,8117 g " " 0,685 " " 0,1156 "

b) *Eichenroth* :

III. 0,3616 g Substanz lieferten 0,7981 CO_2 und 0,1374 H_2O .

IV. 0,2972 g " " 0,6548 " " 0,1054 "

V. 0,2782 g Substanz *) " 0,6097 " " 0,1103 "

Gefunden :

	a.		b.		
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	59,86	59,93	60,19	60,08	59,79
H	4,47	4,12	4,22	3,94	4,40.

Die gefundenen Werthe entsprechen am besten der Formel $(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6)_2 + \text{H}_2\text{O}$, welche in der Mitte der Formeln $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$ und $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_7$ liegt. Die im nachfolgenden beschriebenen Abkömmlinge des Phlobaphens leiten sich aber von einem Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$ ab, weshalb mit größter Wahrscheinlichkeit diese Formel dem Phlobaphen zugeschrieben werden muß. Den aufgestellten Formeln entsprechen die Zahlen :

	Berechnet für			Gefunden im Mittel
	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_7$	
C	61,31	59,36	57,53	59,97
H	3,65	3,89	4,11	4,23.

*) Das zur Analyse V benutzte Material stammt aus Gerbsäure, welche die mit Alkohol zweimal extrahirte Lohe noch an kaltes Wasser abzugeben vermochte.

Triacetylderivat des Phlobaphens (Eichenroths). — Das Phlobaphen (Eichenroth) wurde mit einem bedeutenden Ueberschufs von Essigsäureanhydrid in Röhren eingeschlossen und diese während acht Stunden auf 140° erwärmt. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren konnte Druck nicht wahrgenommen werden, wohl aber bemerkte man, daß das Essigsäureanhydrid in Hydrat übergegangen war. Der Röhreninhalt wurde mit Hülfe von Wasser in einen Kolben gespült und das in Wasser unlösliche Product so oft mit Wasser ausgekocht, bis letzteres längst aufgehört hatte auf Lackmuspapier zu reagiren. Das Product, von etwas lichterer Farbe als die Muttersubstanz, ähnelt dieser im sonstigen Verhalten durchaus. Es löst sich nicht in siedendem Wasser, Aether oder Alkohol, verliert aber bei andauerndem Kochen mit Wasser oder Alkohol Essigsäure. Die heißen verdünnten Lösungen der Alkalien oder heisses, mit Magnesia usta versetztes Wasser entziehen dem Körper bei mehrstündiger Digestion alle Essigsäure. Die Resultate der Analysen des bei 108° getrockneten Productes lassen dasselbe als Triacetylphlobaphen erkennen.

Phlobaphenderivat :

- I. 0,3342 g Substanz lieferten 0,7344 CO_2 und 0,1378 H_2O .
 II. 0,4672 g Substanz lieferten 0,1564 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$.

Eichenrothderivat :

- III. 0,3200 g Substanz lieferten 0,7026 CO_2 und 0,1288 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	60,00	59,93	—	59,88
H	4,00	4,58	—	4,47
$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$	31,50	—	29,36	—

Tribenzoylphlobaphen. — Wirken Benzoylchlorid und Phlobaphen im geschlossenen Rohr bei 130° auf einander ein, so werden grofse Massen von Salzsäure in Freiheit gesetzt, weshalb es zur Vermeidung von Explosionen räthlich ist, mit kleinen Mengen Substanz zu operiren. Das Benzoylderivat

ist ungleich zersetzlicher als das Acetylderivat des Phlobaphens, selbst häufig erneuerter siedender Alkohol entzieht ihm unter Rothfärbung das nur lose gebundene Benzoyl. Noch energischer wirken alkalische Laugen auch in sehr grosser Verdünnung auf das Benzoylderivat ein, so daß die Trennung dieser Substanz von der Benzoëssäure eine recht langwierige Operation ist, da sie einzig und allein mit heissem Wasser bewerkstelligt werden mufs. Das Benzoylderivat besitzt im feuchten Zustand schwärzliche, im trocknen Zustand grauschwarze Farbe. Der Körper mufs im Exsiccator und durch kurzes Erhitzen auf 100° getrocknet werden; bei länger dauerndem Erhitzen zersetzt er sich.

0,3743 g Substanz lieferten 0,9922 CO_2 und 0,1478 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$	Gefunden
C	71,66	72,29
H	3,78	4,38.

Das Tribenzoyleichenroth wurde durch fortgesetztes Auskochen mit Alkohol oder durch Auskochen mit heisser verdünnter Sodalösung entbenzoylirt. Das zurückgewonnene Eichenroth wurde getrocknet und analysirt.

Mit Alkohol erhaltenes Product :

0,2804 g Substanz lieferten 0,6557 CO_2 = 63,78 C, und 0,0954 H_2O = 3,79 H.

Mit Soda gewonnenes Product :

0,2856 g Substanz lieferten 0,5193 CO_2 = 60,11 C, und 0,0840 H_2O = 3,96 H.

Die Werthe, welche bei der letzten Analyse gefunden worden sind, entsprechen annähernd den Zahlen, welche dem Eichenroth zukommen ($\text{C} = 61,3$, $\text{H} = 3,65$).

Einwirkung rauchender Salzsäure auf Phlobaphen und Eichenroth. — Besonders bemerkenswerth und durchaus gleichartig ist das Verhalten dieser Körper gegen rauchende Salzsäure (oder Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127°), welche aus denselben beim Erhitzen die Elemente der Kohlensäure

und des Wassers abspaltet. Die Zersetzung ist nicht gerade von auffälligen Umständen begleitet; es konnte aber durch eingehendes Studium festgestellt werden, daß sie besonders durchgreifend ist, wenn während der Operation die Temperatur hoch ist und möglichst lange zur Wirkung kommt. Die Zersetzung beginnt schon bei 150°, wird lebhafter bei 180°, erreicht ein Maximum bei 230°. Im Aeußern unterscheiden sich die erzeugten Producte von den Muttersubstanzen nur durch ihre glänzend schwarze Farbe, sie besitzen im übrigen deren physikalische Eigenschaften, weshalb ihre Trennung von denselben, wenn sie damit gemischt sind, unausführbar ist.

Nebenproducte entstehen bei der Reaction nur in äußerst geringer Menge. Die Salzsäure nimmt zwar eine lichtgelbe Färbung an, hinterläßt aber beim Verdampfen nur Spuren eines in Wasser leicht löslichen gelben Körpers, der von wässriger schwefliger Säure entfärbt wird. Die Menge der erzeugten Kohlensäure, bei niederer Temperatur geringfügig, wächst mit der Temperatur; nach dem Erhitzen auf 230° ist so viel Kohlensäure gebildet, daß dieselbe wegen Uberschäumens der Flüssigkeit sich nicht mehr gut bestimmen läßt.

Es verloren z. B. 1,505 g Substanz bei 150° 15 ccm Kohlensäure, d. h. 0,022 g, bei 180° 52 ccm oder 0,078 g. Vorausgesetzt das Molecul $C_{14}H_{10}O_6$ würde ein Molecul Kohlensäure abgespalten haben, so hätten 0,2417 g CO_2 gefunden werden müssen, denn:

$$\begin{array}{ccc} C_{14}H_{10}O_6 & & CO_2 \\ 274 & : & 44 = 1,505 : 0,2417. \end{array}$$

Ich lasse eine Anzahl Analysen von Substanzen, welche bei niederer Temperatur (unterhalb 230°) bereitet worden sind, unerwähnt, obwohl dieselben sehr gut das gleichartige Verhalten des Phlobaphens und des Eichenroths bei dieser Reaction, sowie den Verlauf der letzteren erkennen lassen. Zwischen der Höhe der Temperatur und Dauer der Operation einerseits und der Höhe des Kohlenstoffgehaltes der erzeugten Producte andererseits läßt sich eine bestimmte Proportionalität

nachweisen. Die im nachfolgenden mitgetheilten Analysendaten beziehen sich auf Substanzen, welche bei 230° bereitet worden sind. Die Körper bilden schwarze glänzende Pulver und geben auf Porcellan einen braunen Strich.

Phlobaphenderivat :

- I. 0,2680 g Substanz lieferten 0,6693 CO₂ und 0,0893 H₂O.
 II. 0,2512 g Substanz lieferten 0,6318 CO₂ und 0,0903 H₂O.

Äichenrothderivat :

- III. 0,3099 g Substanz lieferten 0,7812 CO₂ und 0,0999 H₂O.

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	68,11	68,59	69,07
H	3,74	3,98	3,58.

Ermöglichen die gefundenen Werthe auch nicht die Aufstellung einer Formel, so beweisen sie doch die Annahme, daß die Producte aus dem Phlobaphen durch Austritt von Kohlensäure und Wasser entstehen. Noch begründeter wird dieser Beweis durch den Umstand, daß es mir gelungen ist, auf synthetischem Wege einen Stoff darzustellen, der sowohl in der Zusammensetzung, als in den Eigenschaften mit jenen Körpern so sehr übereinstimmt, daß man sich versucht fühlt, an Identität zu denken.

Pyrogallolanhydrid *). — Wird Pyrogallol mit rauchender Salzsäure auf 160 bis 180° erhitzt, so verwandelt sich eine reichliche Menge desselben in einen intensiv schwarzen Stoff, Pyrogallolanhydrid, das durch andauerndes Waschen mit heißem Wasser, Auflösen in Natronlauge und sofortiges Ausfällen mit

*) Von wesentlichem Nutzen erwies sich meine Bekanntschaft mit den Eigenschaften der Anhydride des Resorcins, welche Körper ich in meiner Präparatensammlung besitze. Ich entdeckte diese Substanzen im Winter 1875 auf 1876, berichtete über dieselben : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 182. Da kurz darauf Barth dieselben Körper beschrieb : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 308 und in Gemeinschaft mit Weidel auf dieselben zurückkam : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1464, so hielt ich es damals für angezeigt, meine Arbeit abzubrechen.

verdünnter Salzsäure von unveränderter Pyrogallussäure zu trennen ist. Das Anhydrid ist in unreinem Zustande, d. h. so lange ihm etwas Pyrogallol anhaftet, welches sich nur schwer entfernen läßt, in heißem Wasser und heißem Alkohol etwas löslich, *es wandelt Haut ganz ebenso in allerdings schwarz gefärbtes Leder um, wie eine Lösung von phlobaphenhaltiger Gerbsäure braunes Leder erzeugt*, in ganz reinem Zustand ist es aber in den genannten Agentien unlöslich. Wird der Körper auf Platinblech geglüht, so verglimmt er wie Kohle, nichts in seinem Verhalten erinnert an seine Herkunft.

Der Körper wurde bei 110° getrocknet und analysirt.

I. 0,2615 g Substanz lieferten 0,6590 CO₂ und 0,0842 H₂O.

II. 0,2652 g Substanz lieferten 0,6698 CO₂ und 0,0843 H₂O.

Der Körper wurde nochmals in verdünnter Natronlauge aufgelöst, mit Salzsäure ausgefällt, zunächst durch Decantation, dann durch Filtriren mit Hülfe der Saugpumpe ausgewaschen (die Operation dauert 3 Wochen), wieder bei 110° getrocknet und analysirt.

III. 0,3413 g Substanz lieferten 0,8695 CO₂ und 0,0999 H₂O.

Die gefundenen Werthe entsprechen am besten der Formel
 $(C_{12}H_6O_3)_2 + H_2O = 4C_6H_6O_3 - 5H_2O$.

	Berechnet für (C ₁₂ H ₆ O ₃) ₂ + H ₂ O	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	69,75	68,95	68,88	69,48
H	3,53	3,58	3,58	3,25.

Vielleicht dürfte der schwarze Körper aus einem Gemisch der beiden Pyrogallolanhydride C₁₂H₆O₃ und C₁₂H₈O₄ bestehen, eine Annahme, gegen welche zur Zeit nichts eingewendet werden kann.

Constitution des Phlobaphens. — Das Pyrogallolanhydrid gleicht den oben beschriebenen Abkömmlingen des Phlobaphens so vollständig, daß man zunächst versucht ist dieselben für identisch zu halten. Die nahe Uebereinstimmung der chemischen und physikalischen Eigenschaften könnte aber auch auf

Homologie beruhen und diese Annahme scheint mir den tatsächlichen Verhältnissen besser zu entsprechen, zumal dieselbe auch die Beziehungen zwischen Phlobaphen und Tannin am besten erklärt.

Wie das Tannin als Anhydrid des Carboxylpyrogallois zu betrachten ist, so muß das Phlobaphen als Anhydrid von Methyl- *) und Carboxylpyrogallol aufgefaßt werden, dessen Constitution durch den Ausdruck :

wiedergegeben wird.

Die Formel enthält drei durch Radicale ersetzbare Wasserstoffatome. Sie erklärt die Eigenschaft des Phlobaphens, unter Verlust von Kohlensäure und Wasser einen Körper zu

*) Die Methylpyrogallussäure ist vor kurzem von A. W. Hofmann entdeckt worden (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 11, 1374). Nach Hofmann's Vorschrift habe ich von A. Grätzel in Hannover bezogenes Buchenholztheeröl in die Benzoylverbindungen verwandelt. Ich konnte, da mir nur verhältnißmäßig wenig Material zu Gebote stand (etwa 2 k), nur Producte erhalten, welche bei 113°, 111°, 109°, 107°, 104 bis 105° schmolzen. Das bei 113° schmelzende Krystallgemisch wurde mit alkoholischem Alkali zerlegt, die gewonnene Substanz war wesentlich Pyrogallussäuredimethyläther; derselben mußte etwa entstandener Methylpyrogallussäuredimethyläther beige-mischt sein. Rauchende Salzsäure spaltete sie bei 160° in Chlormethyl, Pyrogallol und schwarze unlösliche Substanzen, welche den oben beschriebenen durchaus entsprechen. Außerdem fand sich noch ein bis jetzt nicht untersuchter schön krystallisirender Körper vor.

Eine größere Anzahl hochsiedender, theils flüssiger, theils krystallisirter Buchenholztheeröle, welche mir Herr Grätzel übersendet hat, lieferten beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160° stets die schwarzen Körper, neben Chlormethyl und Pyrogallol; concentrirte Salzsäure lieferte Chlormethyl und reichlich Pyrogallol, weniger lösliche Stoffe.

bilden, welcher als Condensationsproduct des Pyrogallols und Methylpyrogallols die Eigenschaften des Pyrogallolanhydrids besitzen mufs. Endlich widerspricht die Formel keineswegs der Bildung der Protocatechusäure, ja selbst nicht der des Phloroglucins beim Schmelzen des Phlobaphens mit Kalihydrat.

Zucker. — Nachdem im obigen die Constitution des einen Bestandtheils der Eichengerbsäure entwickelt worden, läfst sich für letztere Substanz, deren zweites Spaltungsproduct bekanntlich Zucker ist, leicht eine Formel aufstellen. Dieselbe mufs gleich sein :

vermindert um eine gewisse Anzahl von Moleculen Wasser.

Der Zucker ist bereits von Grabowski, nach welchem er die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_9$ besitzen soll, untersucht worden. Derselbe bildet, nachdem er von sauren Materien, welche ihm in kleiner Menge anhaften, durch Behandlung mit Bleiessig und Schwefelwasserstoff, dann mit Barytwasser und Kohlensäure befreit worden ist, einen dicken, Fehling'sche Lösung energisch reducirenden Syrup von süfsem, zugleich widerlich bitteren Geschmack und schwach saurer Reaction. Da sich der Untersuchung der Substanz Schwierigkeiten in den Weg stellten, liefs ich sie mehrere Monate hindurch in einem mit Papier überbundenen Gefäfs stehen. Als ich kürzlich dieses Gefäfs schüttelte, beobachtete ich, dafs der Boden desselben mit kleinen glänzenden Krystallen bedeckt war. Dieselben wurden gesammelt, durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigt. Der Körper löst sich in heifsem Wasser leichter als in kaltem. Aus dieser Lösung setzt er sich in kleinen glänzenden Krystallen ab, welche zwischen den Zähnen knirschen und schwach süfs schmecken. Der Körper löst sich in Sodalösung nicht leichter als in Wasser; die alkalische Lösung bräunt sich beim Erhitzen. Ebenso wird erwärmte Schwefelsäure beim Eintragen einer Spur des Körpers stark

gebräunt. Derselbe reducirt Fehling'sche Lösung nicht, in nur geringem Grade ammoniakalische Silberlösung und giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Er schmilzt oberhalb 220° nicht ohne Zersetzung. Dieselben Eigenschaften besitzt aber der Quercit *). Die Identität geht ferner aus den Resultaten zweier Analysen hervor.

0,2437 g Substanz lieferten 0,3932 CO_2 und 0,1454 H_2O .

0,2243 g Substanz lieferten 0,3608 CO_2 und 0,1514 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	43,90	44,00	43,87
H	7,32	6,71	7,50.

Unterliegt es nun auch keinem Zweifel, daß der Körper Quercit ist, so bleiben doch die Fragen zu erledigen, ob derselbe schon ursprünglich in der Rinde enthalten war, oder ob er vielleicht im Verlauf der Zeit durch intramolekulare Zersetzung aus dem Zucker entstanden ist. In jedem Fall müßte er an der Stelle gefunden werden, wo ich ihn fand. In der Hoffnung, Quercit aus dem oben beschriebenen Zucker erhalten zu können, behandelte ich die Lösung des letzteren mit Zinkstaub und Schwefelsäure auf dem Wasserbad. Der Versuch hatte zwar nicht das gehoffte Ergebniss, entscheidet aber keineswegs die Fragen.

Lohgerberei. — In der vorstehenden Abhandlung wurden die Stoffe beschrieben, welche in der Lohe enthalten und für die Lohgerberei von so außerordentlicher Bedeutung sind. Ebenso ist die Thatsache, daß das Phlobaphen und die Gerbsäure sich bezüglich der physikalischen Eigenschaften wechselseitig beeinflussen, besonders hervorgehoben worden.

Die Gerbsäure ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel des

*) Der Quercit soll bei 235° schmelzen. Ich hatte stets nur geringe Mengen der Substanz und konnte daher nicht öfters umkrystallisiren.

Phlobaphens, dieser an und für sich unlösliche Stoff hält mit großer Energie Gerbsäure zurück.

Wird mit diesen Thatsachen zusammengehalten die Knapp'sche Definition von Leder : „Leder ist Haut, deren Fasern durch Zwischenlagerung eines (unlöslichen) Stoffs am Verkleben behindert werden“, so drängt sich von selbst die Ansicht auf, das Phlobaphen sei das eigentlich gerbende Princip bei der Lohgerberei, die Gerbsäure vermittele nur dessen Einverleibung in die Haut.

Es ist nun in der Lohe eine größere Menge Phlobaphen aufgespeichert, als die zugleich darin vorhandene Gerbsäure in Lösung überzuführen vermag; es würde also bei dem gewöhnlichen Gerbverfahren ein Verlust von gerbender Materie stattfinden, der allerdings durch Ausziehen der Lohe mit möglichst starker Gerbsäurelösung verringert werden könnte. Große praktische Bedeutung würde eine diesen Umstand berücksichtigende Methode nicht besitzen, denn es würde der concentrirte Auszug beim Verdünnen mit Wasser einen Theil des gelösten Phlobaphens ausfallen lassen, der verloren gehen würde. Außerdem eignen sich erfahrungsmäßig zur guten Gerbung der Haut nur verdünnte Gerbebrühen, in concentrirten Lösungen „erschreckt“ dieselbe, wie der Gerber sagt und wie ich durch eigene Versuche bestätigen kann.

Endlich kommt bei der Gerbung nicht allein das Phlobaphen in Betracht; wie ich in Folge eingehender Untersuchung gefunden habe, ist die Gerbsäure *) ganz wesentlich bei derselben betheiligt.

In feine Stücke zerschnittenes lohbares Leder (eine halbe Kuhhaut) wurde nach vollkommenem Auswaschen mit Wasser bei Luftabschlufs mit 4 procentiger Sodalösung extrahirt. Es entweicht keine Kohlensäure. Die braunen Auszüge wurden

*) Siehe auch die Anmerkung auf Seite 273.

mit Essigsäure übersättigt und ohne weiteres mit Bleiacetatlösung ausgefällt.

Nachdem das Bleisalz mit Wasser gut ausgewaschen, sodann in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zerlegt worden war, liefs man die Flüssigkeit ohne das Schwefelblei abzufiltriren auf dem Wasserbade möglichst eintrocknen; der Rückstand wurde in einem geräumigen Kolben mit Alkohol extrahirt. Die braune Lösung nach dem Filtriren verdampft hinterliefs einen Rückstand, welcher alle Eigenschaften eines Gemenges von Gerbsäure und Phlobaphen besafs und durch andauernde Behandlung mit siedendem Wasser u. s. w. in diese Bestandtheile zerlegt werden konnte. Die gewonnene Gerbsäure wurde durch Schwefelsäure in Zucker und Eichenroth gespalten.

War auch hierdurch mit Sicherheit bewiesen, dafs Gerbsäure und Phlobaphen gemeinschaftlich die Gerbung der Haut veranlassen, so blieb doch noch die Frage zu beantworten, welcher von beiden Stoffen vorwaltet. Diese Frage mufs entschieden zu Gunsten des Phlobaphens beantwortet werden.

Wenn Leder auch drei- bis viermal mit verdünnter Soda-lösung ausgezogen worden ist, so besitzt es, obwohl ihm Soda nur mehr wenig entzieht, immer noch eine rothbraune Farbe. Wird es jetzt mehrmals mit verdünnter Natronlauge behandelt, so giebt es mächtige Quantitäten eines Gemisches von viel Phlobaphen und sehr wenig Gerbsäure ab. Bis das Leder durchscheinend wird, mufs diese Extraction *) mindestens zehnmal wiederholt werden. Die zurückbleibende Schwarte besitzt immer noch lichtbraune, in der Mittelzone etwas dunklere Farbe, sie verwandelt sich beim Kochen mit Wasser

*) Dafs die Extraction nur so langsam erfolgt, ist vielleicht durch das schlechte Diffusionsvermögen alkalischer Laugen, vielleicht auch durch eine Art Rückwärtsgerbung verursacht.

größtentheils in Leim. Wird sie nach hinlänglichem Auswaschen mit kaltem destillirten Wasser in den Exsiccator verbracht, so schrumpft sie zu einer bräunlich-grauen Masse (deren Anblick immer noch an Leder erinnert) zusammen und bewahrt dieses Aussehen auch bei längerem Erhitzen auf 100° (bis zur Gewichtsconstanz). So getrocknete Schwarte quillt beim Verbringen in Wasser schnell wieder auf. Eine Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab einen Werth, welcher den, der für Haut*) gefunden worden ist (bis zu 18 pC.), nur wenig überschreitet.

9,3376 g Substanz lieferten bei 17° und 736 mm Barometerstand 53,5 ccm Stickstoff, entsprechend 18,14 pC.

Mit Sicherheit ist demnach bewiesen, daß Phlobaphen und Gerbsäure in dem Lohgerbeprocess die Hauptrollen spielen, es darf mit großer Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß das Phlobaphen das eigentlich gerbende Princip ist**).

Die Beziehungen, welche ich zwischen den durch Salzsäure erzeugten Zersetzungsproducten des Phlobaphens und dem Pyrogallolanhydrid nachgewiesen habe, erwecken die Aussicht, Producte der Buchenholztheerfabrikation in brauchbares Gerbematerial umwandeln zu können.

Braunschweig, 20. Februar 1880.

*) Wahrscheinlich lösen die Alkalien stickstoffarme Hautbestandtheile. Die zur Stickstoffbestimmung verwendete Methode ergiebt etwas zu hohe Werthe.

**) Vielleicht ist diesen Stoffen in den Pflanzen eine ähnliche Mission zuertheilt, so daß man die Rinde des Baumes als durch Phlobaphen und Gerbsäure erzeugtes „pflanzliches Leder“ zu betrachten hätte.