Ueber das Catechu und seine Säuren;

von Dr. C. Neubauer,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

Obgleich die Gerbstoffe jedenfalls zu den unerquicklichsten Körpern der organischen Chemie gehören, so ist doch durch die schöne, verdienstvolle Arbeit Strecker's der erste Lichtstrahl in diese Körpergruppe gefallen. Nachdem der Beweis geliefert war, daß die Gallusgerbsäure zu der Klasse der Glucoside zu rechnen ist, mußte das Interesse auch für die übrigen hierher gehörigen Körper wieder erweckt werden. — Die vorliegende Arbeit unternahm ich in der Hoffnung, eine ähnliche Beziehung zwischen der Catechugerbsäure und Catechusäure aufzufinden, wie sie Strecker mit der Gallusgerbsäure und Gallussäure so schön gelungen ist, allein meine Bemühungen scheiterten sogleich an der Darstellung der reinen Catechugerbsäure, welche mir nach keiner der bekannten Methoden gelingen wollte.

Zuerst versuchte ich nach der von Berzelius in seinem Lehrbuche Bd. IV, S. 470 angegebenen Methode, die Gerbsäure aus dem Catechu zu gewinnen. Hiernach soll der klar filtrirte wässerige Auszug des Catechus mit Schwefelsäure gefällt und durch Zersetzung der erhaltenen Verbindung von Gerb- und Schwefelsäure mit kohlen saurem Bleioxyd die Gerbsäure rein in Lösung erhalten werden, worauf sie nach der Verdunstung im Vacuo neben Schwefelsäure als durchsichtige, zusammenhängende, nicht gesprungene Masse, die sich in Wasser leicht löst, zurückbleiben soll. — Bei der Ausführung der Methode habe ich jedoch gefunden, daß sich die Fällung mit Schwefelsäure nicht so leicht erreichen läßt. Selbst eine sehr concentrirte Lösung von Catechu, erhalten durch Ausziehen von Bombay-Catechu mit dem gleichen Gewicht Wasser, gab keine

zur Darstellung der Gerbsäure günstige Flüssigkeit. Vermischt man nämlich eine solche Lösung mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich allerdings ein gelblich gefärbter Niederschlag aus, allein derselbe ist gering und so fein in der Flüssigkeit suspendirt, daß an ein Filtriren gar nicht zu denken ist. Ja selbst durch Stehenlassen und gelindes Erwärmen gelang es mir nicht, die Verbindung zu Flocken zu vereinigen, so daß eine Filtration möglich gewesen wäre. — In einem kalt bereiteten wässerigen Auszug von Catechu giebt Schwefelsäure nur einen geringen Niederschlag; nimmt man aber eine warm oder heiß bereitete Lösung, so bewirkt Schwefelsäure allerdings sogleich eine sehr starke Fällung, dieselbe rührt aber in diesem Falle nicht allein von der Gerbsäure her, sondern hauptsächlich von der nunmehr mit in Lösung übergegangenen Catechusäure, die, wie ich gefunden habe, von Schwefelsäure sogleich in dicken gelben Flocken gefällt wird.

Als Berzelius im Jahre 1828 seine Untersuchungen über den Catechugerbstoff ausführte, war die 1832 von Nees von Esenbeck entdeckte Catechusäure und ihre Eigenschaften noch nicht bekannt. Berzelius benutzte zur Fällung mit Schwefelsäure einen warm bereiteten Auszug (Berz. Jahresbericht 1828), und können wir wohl mit Bestimmtheit annehmen, daß auch Berzelius keinen reinen Gerbstoff in Händen gehabt hat, sondern jedenfalls ein Gemisch von Gerbstoff und Catechusäure. Als ich durch viele mißglückte Versuche so die Ueberzeugung gewonnen hatte, daß ich nach dieser Methode nicht zum Ziele kommen konnte, versuchte ich den zweiten, von ihm in seinem Lehrbuche Bd. IV, S. 471 angegebenen Weg, nämlich die auch bei der Darstellung der Gallusgerbsäure gebräuchliche Deplacirungsmethode mit Aether. — Zu diesen Versuchen benutzte ich zuerst braunes Bombay-Catechu. Dasselbe wurde fein gepul-

vert in einem Deplacirungsapparat mit officinellem Aether so lange behandelt, als dieser noch beim Verdunsten einen erheblichen Rückstand liefs. Die erhaltene, schwach gelblich gefärbte ätherische Lösung, die sich aber nicht wie bei der Gallusgerbsäure in zwei Schichten theilt, wurde auf verschiedene Weise zur Trockne verdunstet, nämlich das eine Mal kalt über Schwefelsäure, das zweite Mal durch gelindes Erwärmen im Wasserbade. In beiden Fällen hinterblieb eine poröse, sich etwas ins Bräunliche ziehende Masse, die entfernt der Gallusgerbsäure im Aeufseren glich und auch wie diese eine geringe Menge Aether hartnäckig zurückhielt. Um sie hiervon zu befreien, löste ich die ganze, nach dem Verdunsten des Aethers zurückgebliebene Masse in wenig Wasser und erwärmte die Lösung nach Strecker's Vorschlag kurze Zeit gelinde im Wasserbade. Die Lösung war gelblich-braun gefärbt, der ätherische Geruch sehr bald verschwunden, aber darin einige grüne unlösliche Flocken suspendirt, die durch Filtration getrennt wurden. Beim Erkalten über Schwefelsäure schieden sich aus dieser Lösung eine Masse kleiner weißer Krystalle aus, die unter dem Mikroskop sich als feine Nadeln zeigten und die ich dem äufseren Ansehen nach für Catechusäure hielt. Diese Krystallnadeln konnten aber auch die von Runge beobachtete krystallisirbare Verbindung von Catechusäure mit einer Base sein (?), deren Natur aber bis jetzt noch nicht näher ermittelt ist. (Berzelius, Bd. IV, S. 472.)

Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt; sie hatten eine gelbliche Farbe, während eine dunklere Mutterlauge ablief, die Leimlösung fällte und aus der sich keine Krystalle mehr erhalten liefsen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin sich die Krystalle bei gelindem Erwärmen leicht lösten, gelang es, dieselben vollkommen weifs zu erhalten.

Die oben angeführte krystallinische Verbindung von Catechusäure mit einer Base soll nach Runge sich nur zuweilen im Catechu finden und zu erhalten sein durch einfaches Schütteln von Catechu mit Aether. Beim Verdunsten des Aethers soll die Verbindung als körnige Krystallisation zurückbleiben. Die Substanz ist nach Runge in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich und schmelzbar wie Wachs. Ihre wässrige Lösung fällt Leimlösung nicht und giebt mit Salz- und Schwefelsäure Niederschläge, wobei die Base abgeschieden werden soll. Ich habe diese Versuche häufig wiederholt und zwar mit verschiedenen Catechusorten, allein es ist mir nie gelungen, beim freiwilligen Verdunsten des Aethers eine Krystallisation zu bemerken, sondern immer nur aus der wässrigen Lösung des ätherischen Extracts. Wie ich nun durch ihr Verhalten zu Reagentien, sowie später durch die Elementaranalyse fand, bestand diese Krystallisation, wie ich gleich Anfangs vermuthete, aus Catechusäure.

Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt färbte sich die Masse intensiv purpurviolett.

Mit Natronlauge erwärmt trat starke Bräunung ein.

Die wässrige Lösung gab mit Bleizucker sogleich einen weissen, stark voluminösen Niederschlag.

Eisenchlorid färbte die Lösung zuerst grün, gab aber bald einen schmutzig-grünen Niederschlag.

Leimlösung wurde nicht gefällt.

Schwefelsäure bewirkte in der wässrigen Lösung sogleich eine starke Fällung in gelblichen Flocken.

Die Substanz zeigte also ein Verhalten, was vollkommen mit dem der reinen Catechusäure übereinstimmt. Die Elementaranalyse beseitigte endlich jeden Zweifel. (s. unten.)

Die so erhaltenen Resultate lassen nur zwei Möglichkeiten zu : entweder gelingt es auch nach dieser Methode nicht, reine Gerbsäure aus dem Catechu darzustellen, oder auch die hier

auftretende Catechusäure hat sich erst durch die Einwirkung der Luft aus der Catechugerbsäure, ähnlich wie die Gallussäure aus der Gallusgerbsäure entsteht, gebildet. Hätte das Letztere stattgefunden, so wäre es allerdings wahrscheinlich, daß die Catechusäure in einer ähnlichen Beziehung zur Catechugerbsäure steht, wie die Gallussäure zur Gallusgerbsäure.

Die Catechugerbsäure soll nun wirklich nach Angabe Mehrerer in ihrem Verhalten zum Sauerstoff der Luft der Gallusgerbsäure nahezu gleich kommen und ähnliche Umwandlungsproducte wie diese liefern. — Da ich nun den ätherischen Auszug des Catechu nicht im Vacuo, sondern nur freiwillig über Schwefelsäure hatte verdunsten lassen, so konnte möglicherweise die erhaltene Catechusäure sich erst durch den Einfluß der Luft aus der Catechugerbsäure gebildet haben, obgleich die Krystalle sich schon nach sehr kurzer Zeit, und wenn die Lösung concentrirt war, sogleich beim Erkalten ausschieden.

Delffs giebt ebenfalls an, daß, wenn man eine wässrige Lösung von Catechugerbsäure in einem flachen Gefäß freiwillig verdunsten läßt, worin sie mit großer Oberfläche die Luft berührt, sie sich nach und nach mit feinen weißen Krystallen von Catechusäure erfüllt, die hier, wie er besonders hervorhebt, anstatt der Gallussäure auftreten. Daher soll denn auch das rohe Catechu, welches ein zur Trockne verdunstetes Extract ist, nach ihm Catechin als Umsetzungsproduct ursprünglich vorhanden gewesener Gerbsäure enthalten. Um hierüber Licht zu bekommen, behandelte ich eine ziemliche Quantität Bombay-Catechu im Deplacirungsapparat mit Aether, der zuvor mit Wasser gesättigt war. Die erhaltene Lösung war nicht so gefärbt wie die frühere, sondern hatte kaum einen Stich ins Röthliche. Die Operation wurde so lange fortgesetzt, als der Aether noch einen erheblichen Rückstand beim Verdunsten liefs, und darauf das gesammte

Liquidum in drei Theile getheilt, wovon der eine in gelinder Wärme, der zweite im Vacuo neben Schwefelsäure und der dritte einfach an der Luft freiwillig verdunstet wurde. In allen Fällen blieb eine harzige, wenig gefärbte Masse zurück, die im Aeußeren Aehnlichkeit mit der Gallusgerbsäure hatte. Sämmtliche drei Rückstände wurden einzeln in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösungen kurze Zeit erwärmt, um den Rückhalt von Aether zu entfernen, darauf filtrirt und über Schwefelsäure gestellt. Alle drei Lösungen erstarrten beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln bestehend sich zeigte. — Das frühere Resultat wurde also durch die Anwendung eines wasserhaltigen Aethers und durch die Verdunstung im Vacuo nicht verändert.

Durch Umkrystallisiren im Wasser wurden die Krystalle weifs erhalten und nach dem Auswaschen, in Papier eingewickelt, an der Luft getrocknet. Die von der ersten Krystallisation erhaltene Mutterlauge mußte nun nothwendig die Gerbsäure mit geringen Mengen von Catechusäure enthalten. Ich habe diese Lösung ein halbes Jahr in einem offenen Glase an der Luft stehen lassen, ohne dafs sich noch die geringsten Spuren von Krystallisation zeigten.

Demnach glaube ich es mit Bestimmtheit behaupten zu können, dafs auch auf diesem Wege die Darstellung der reinen Catechugerbsäure nicht gelingt, sondern dafs man immer ein Gemisch von Catechusäure und Gerbstoff, wozu noch eine geringe Menge einer chlorophyllartigen Substanz kommt, haben wird. Ferner halte ich es aber auch für erwiesen, dafs die Catechusäure sich nicht erst durch den Einfluß der Luft aus der ursprünglich vorhanden gewesenen Catechugerbsäure erst gebildet hat, sondern unmittelbar vom Aether aus dem Catechu ausgezogen ist, was, wie ich später fand, auch schon von Nees von Esenbeck angegeben wird (Buchner's Rep., XLIII, S. 341). Jedenfalls hat auch

Delffs die Ausscheidung der Catechusäure aus einer verdünnten wässerigen Lösung der durch Aether ausgezogenen Masse nicht richtig erkannt, denn die Krystallisation der Säure erfolgt nur aus einer verdünnten Lösung allmählig, aus einer concentrirten aber sogleich beim Erkalten, wobei die ganze Flüssigkeit oft zu einem Krystallbrei erstarrt. Es steht ferner meiner Meinung nach die Catechusäure durchaus nicht in einer ähnlichen Beziehung zur Catechugersäure wie die Gallussäure zur Gallugersäure, sondern ich bin geneigt, gerade das Gegentheil anzunehmen, nämlich die Bildung der Gersäure aus ursprünglich vorhanden gewesener Catechusäure, für welche Ansicht ich im Verlauf meiner Abhandlung noch mehrere Gründe vorlegen werde.

Nach diesen Versuchen gab ich die Darstellung der reinen Catechugersäure auf und richtete mein Augenmerk auf die Catechusäure. Das Material stellte ich mir nicht allein aus Bombay-Catechu, sondern auch aus Gambir dar, und zwar einmal durch Extraction mit Aether, das andere Mal nach einer der gewöhnlichen Methoden, aus dem mit kaltem Wasser erschöpften Rückstande. Das zu den Versuchen dienende Rohmaterial verdankte ich theilweise der Güte des Herrn Bergcommissair A. Hildebrand in Hannover.

I. Bombay-Catechu.

Diese Catechusorte soll von *Acacia Catechu*, Willd., *Mimosa Catechu* L. in Ostindien und vorzüglich in Bengalen und auf Coromandel bereitet werden. Nach Wiggers ist die allein officinelle Sorte. Spec. Gew. 1,59.

Man bereitet dieses Catechu durch Auskochen aus dem Kernholze, Coliren des erhaltenen Extracts und Eindampfen, was zuerst über freiem Feuer, zuletzt an der Sonne vorgenommen wird.

Das Bombay-Catechu kommt in ungleich grofsen und unregelmäfsigen, meistens quadratischen, unten glatten und oben schwach gewölbten Stücken im Handel vor, die mit den Blättern einer Palmart durchzogen sind. Auf dem Bruche erscheint es gleichmäfsig fettglänzend von leberbrauner bis schwarzbrauner Farbe. Aussen sind die Stücke matt, dabei leicht zerreiblich und von schwachem Geruch, der an verbranntes Extract erinnert. Der Geschmack ist sehr adstringirend, bitterlich und hintennach süßlich.

Mit Berücksichtigung der durch die obigen Versuche gewonnenen Resultate wurde nun eine gröfsere Menge von Bombay-Catechu zuerst der Untersuchung unterworfen. — Das gepulverte Rohmaterial, circa 300 bis 400 Grm., wurde in einem Deplacirungsapparat so lange mit wasserhaltigem Aether behandelt, als dieser noch irgend erhebliche Mengen aufnahm. Die ätherische Lösung, obgleich stark gesättigt, theilte sich nicht in zwei Schichten und war nur schwach gefärbt. Da ich mich durch die früheren Versuche überzeugt hatte, dafs sowohl beim Verdunsten unter der Luftpumpe als auch in gelinder Wärme dasselbe Resultat erzielt wurde, so zog ich, um den Aether wieder zu gewinnen, die Destillation vor. Dieselbe wurde aus einer tubulirten Retorte auf dem Wasserbade in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen. Das letzte Verdunsten geschah jedoch im Vacuo neben Schwefelsäure.

Die unter der Luftpumpe möglichst von Aether befreite Masse wurde mit Wasser übergossen und gelinde im Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Die Flüssigkeit war jetzt schwach röthlich und unklar von der darin suspendirten chlorophyllartigen Substanz. Letztere wurde abfiltrirt und die klare Lösung darauf in einem verschlossenen Kolben zur Krystallisation hingestellt. Die nach 24 Stunden erhaltenen Krystalle waren kaum gelblich. Durch zweimaliges Umkrystallisiren

und Auswaschen mit kaltem Wasser wurden sie vollkommen weifs erhalten. Das Trocknen geschah, nach dem Pressen, in vielem Filtrirpapier gewickelt, bei gewöhnlicher Temperatur. Die krystallinische Masse behielt ihre weisse Farbe so vollkommen und zeigte nach dem Trocknen einen schönen Seidenglanz.

Die nach der ersten Krystallisation erhaltene Mutterlauge war röthlich-braun, fällte Leimlösung und mußte jedenfalls den Gerbstoff enthalten. Die übrigen Mutterlaugen waren zuerst gelblich, nahmen aber nach einigem Stehen an der Luft (24 Stunden) ebenfalls eine röthliche, der ersteren ganz ähnliche Farbe an. Leimlösung wurde auch von diesen gefällt. Sämmtliche so erhaltene Flüssigkeiten wurden in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sie sich nach einiger Zeit mit einem röthlichen Häutchen bedeckten. In dem Masse, als sie concentrirter wurden, nahm die Trübung zu und Leimlösung wurde stärker gefällt. Die Flüssigkeit wurde zuletzt tiefbraun und einem wässerigen Auszug von Bombay-Catechu ähnlich. Ganz zur Trockne verdunstet hinterblieb eine glänzende gesprungene schaumige Masse, die sich leicht zu einem zimmtbraunen, dem ursprünglichen Catechu ähnlichen Pulver zerreiben liefs. In Wasser war die Masse nur theilweise löslich, die braun abfiltrirte Lösung fällte Leimlösung sogleich. Diesen Rückstand behandelte ich darauf ebenso wie das ursprüngliche Catechupulver im Deplacirungsapparat mit Aether, wodurch sich noch erhebliche Mengen von Catechin ausziehen liefsen. Die Farbe des Aethers war kaum gelblich; Alkohol löste dagegen den Rückstand fast ganz.

Die so ursprünglich aus Bombay-Catechu mit Aether ausgezogenen Massen hatten sich also durch Abdampfen und Berührung mit der Luft so verändert, dafs sie ganz wieder den Character des ursprünglichen Catechus angenommen hatten.

Es lag mir jetzt daran, zu erfahren, ob auch reine Catechusäure durch Kochen an der Luft sich ebenso würde verändern lassen. Schneeweiße Catechusäure löste ich zu diesem Zweck in Wasser; die Lösung war kaum gelblich und fällte eine klar filtrirte Leimlösung nicht im Geringsten. Nachdem diese Flüssigkeit drei Stunden in einer offenen Schale gekocht hatte, wobei sie sich getrübt und gelblich-braun gefärbt hatte, wurde sie zur Trockne eingedampft. Der gebliebene Rückstand hatte eine glänzend-braune Farbe und löste sich mit Zurücklassung eines röthlich-braunen Rückstandes in Wasser mit dunkler Farbe auf. Die so erhaltene Lösung *fällte nun eine klar filtrirte Leimlösung sogleich in hohem Grade*. (Dieselbe Beobachtung hat auch Wackenroder gemacht, diese Annalen XXXVII, 316.)

Hiermit scheint mir der Beweis geliefert zu sein, daß sich aus reiner Catechusäure, durch anhaltendes Kochen an der Luft, eine Substanz bildet, die Leimlösung füllt und also wohl als ein Gerbstoff anzusehen ist. Auch Büchner giebt an, daß bis zum Braunwerden erhitzte Catechusäure sich in eine Gerbsäure verwandele. (Geiger's Pharm. I, 2, S. 864.) Hierbei muß ich jedoch bemerken, daß die *vollständige Umsetzung* der Catechusäure durch Einfluß der Luft und der Wärme nicht so ganz leicht gelingt. Obige Mutterlaugen, circa 2 Liter betragend, wurden langsam an der Luft eingedampft, sie hatten in offener Schale wenigstens einen Monat gestanden, das erhaltene Extract war in einer Platinschale acht Tage lang bei 100° getrocknet, und dennoch ließen sich mit Aether erhebliche Mengen von unzersetzter Catechusäure ausziehen. Ebenso ging es mir mit reiner Catechusäure. Nachdem die Lösung derselben dreimal hinter einander bei starkem Feuer rasch zur Trockne verdampft war, schieden sich aus der concentrirten braunen, Leimlösung stark fällen-

den Flüssigkeit noch einzelne Krystalle von unzersetzter Catechusäure aus.

Man kann nach diesen Versuchen, wie auch schon Nees von Esenbeck angiebt (Buchner's Rep., XLIII, S. 346), leicht auf die Vermuthung kommen, daß die Gerbsäure des Catechu erst durch die Bereitung (das lange Kochen) aus der Catechusäure erzeugt wird und also als ein secundäres Product zu betrachten ist. Wie dem aber auch sei, so ist es doch sicher, daß die Catechusäure nicht in derselben Beziehung zur Catechugerbsäure steht, wie die Gallussäure zur Gallusgerbsäure, sondern wahrscheinlich gerade in einem umgekehrten.

Aus einer zweiten Portion Bombay-Catechu wurde nun die Catechusäure nach der gewöhnlichen Methode aus dem mit kaltem Wasser erschöpften Rückstande dargestellt. Die heisse wässerige Lösung dieses Rückstandes war tief braun, filtrirte nicht sonderlich und liefs beim Erkalten eine stark gefärbte, mit Absatzmaterie verunreinigte Catechusäure fallen. Ich schlug daher zur Gewinnung der reinen Säure den von Berzelius angegebenen Weg ein. Die kochende Lösung der unreinen Säure wurde danach so lange mit Bleizuckerlösung versetzt, als noch ein gefärbter Niederschlag entstand, oder so lange er sich noch nach einigen Augenblicken färbte. Das Filtrat war jetzt blafs gelb und wurde kochend durch Schwefelwasserstoff vom aufgelösten Blei befreit. Nach dem Abfiltriren des gefällten Schwefelbleis war die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich und lieferte nach dem Erkalten ziemlich weisse Catechusäure, die nach 24 Stunden gesammelt wurde. Durch einmaliges Umkrystallisiren und Auswaschen mit kaltem Wasser wurde das Product rein weifs und nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur seidenartig glänzend erhalten.

Beide Producte, sowohl die durch Aether erhaltene als auch die nach der gewöhnlichen Methode dargestellte Catechusäure, zeigten sich durch ihr Verhalten zu den gebräuchlichen Reagentien als ganz identisch. Von beiden wurde die Elementaranalyse gemacht.

a) Catechusäure aus Bombay-Catechu mit Aether dargestellt.

Die lufttrockene, vollkommen weißse, aschenfreie Substanz wurde der Elementaranalyse unterworfen.

1) 0,2403 Grm. gaben im Schiffchen mit Sauerstoff und Kupferoxyd verbrannt 0,4623 Grm. CO^2 und 0,1319 Grm. HO.

2) 0,2683 Grm. gaben ebenso verbrannt 0,5194 Grm. CO^2 und 0,1465 Grm. HO.

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung :

	I.	II.	Durchschnitt
C	52,46	52,78	52,62
H	6,09	6,08	6,09
O	41,45	41,14	41,29

Demnach ist die einfachste Formel der lufttrockenen Catechusäure $\text{C}^{17}\text{H}^{12}\text{O}^{10}$.

			Berechnet	Gefunden
C	17	102	52,58	52,62
H	12	12	6,18	6,09
O	10	80	41,24	41,29
		<hr/> 194.		

Die lufttrockene Substanz wurde darauf so lange bei 100° getrocknet, bis *eben* kein Gewichtsverlust mehr zu bemerken war.

0,2580 Grm. verloren 0,037 Grm. Wasser, entsprechend 14,34 pC.

Setzt man die Catechusäure über diesen Punkt hinaus einer Temperatur von 100° aus, so beginnt nach und nach Zersetzung; die Masse wird gelb, zuletzt bräunlich, und damit steigt auch der Gewichtsverlust.

0,228 Grm. verloren bei längerem Trocknen 0,034 Grm. Wasser, entsprechend 14,91 pC. Die Masse war gelb geworden. Andere 0,3874 Grm. verloren bis zur anfangenden Bräunung getrocknet 0,0594 Grm., entsprechend 15,3 pC. Bei noch längerer Einwirkung stieg der Gewichtsverlust auf 0,0614 Grm., entsprechend 15,85 pC.

Hierin scheint mir auch der Grund zu liegen, warum die früheren Analysen so sehr abweichende Resultate geliefert haben, denn wird die Catechusäure länger bei 100° getrocknet, als bis eben kein Gewichtsverlust mehr zu bemerken ist, so steigt der Kohlenstoffgehalt sogleich bedeutend. Ich habe eine solche Catechusäure, die durch längeres Trocknen gelb geworden war, analysirt und Resultate erhalten, die nahezu mit den von Zwenger und Svanberg bei der Analyse der geschmolzenen und scharf bei 100° getrockneten Säure erhaltenen übereinstimmen.

1) 0,3126 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,7207 Grm. CO² und 0,152 Grm. Wasser.

2) 0,3350 Grm. ebenso verbrannt gaben 0,7683 Grm. CO² und 0,1561 Grm. HO.

3) 0,3087 Grm. gaben 0,7068 Grm. CO² und 0,1434 Grm. HO.

Daraus berechnet sich :

	I.	II.	III.	Durchschnitt
C	62,86	62,54	62,44	62,62
H	5,40	5,17	5,16	5,24
O	31,74	32,29	32,40	32,14

Die von Zwenger bei der Analyse der geschmolzenen und von Svanberg bei der Analyse der scharf bei 100° getrockneten Säure erhaltenen Resultate sind folgende :

	Svanberg :	Zwenger :
C	62,53	62,383
H	4,72	4,785
O	32,75	32,832

Setzt man jedoch das Trocknen bei 100° nur bis zu dem oben angegebenen Punkt fort, so entweichen nur 14,34 pC. Wasser, die nahehin 3 Aeq. entsprechen.

3 Aeq. HO entsprechen 13,92 pC.

Demnach ist der einfachste Ausdruck für die bei 100° getrocknete Catechusäure $C^{17}H^9O^7$ und für die lufttrockene krystallisierte $C^{17}H^9O^7 + 3 HO$.

Berechnet man die oben bei der Analyse der krystallisierten lufttrockenen Säure erhaltenen Resultate auf wasserfreie, bei 100° getrocknete, so ergibt sich folgende Uebersicht:

			Berechnet	I.	II.	Durchschnitt
C	17	102	61,08	60,95	61,32	61,14
H	9	9	5,39	5,29	5,25	5,27
O	7	56	33,53	33,76	33,43	33,59
			<hr/>			
			167			

Zur Prüfung analysirte ich jetzt noch die Bleiverbindung. Eine farblose, mäßig warme Auflösung von Catechusäure wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der entstandene fast weisse Niederschlag wurde schnell abfiltrirt, ausgewaschen, zwischen Fließpapier gepresst und dick in Filtrirpapier eingewickelt schnell auf dem Wasserbade getrocknet. Allein diese Verbindung ist so wenig beständig, daß es nicht gelingt, dieselbe weifs zu erhalten. Nach dem Trocknen hatte sie eine braune Farbe und ist daher auch der Kohlenstoffgehalt der Analyse zu hoch ausgefallen.

0,3090 Grm. Substanz gaben 0,1775 Grm. Bleioxyd, entsprechend 57,44 pC. PbO.

0,8625 Grm. Substanz (entsprechend 0,4954 Grm. PbO und 0,3671 Grm. Catechusäure) gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,8307 Grm. CO^2 und 0,1532 Grm. HO.

Die Catechusäure hat demnach in der Bleiverbindung nahehin die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten nach der Formel $C^{17}H^9O^7$.

	Berechnet	Gefunden
C	61,08	61,73
H	5,39	4,63
O	33,53	33,66

Scharf konnten diese Resultate nicht stimmen, da es, wie gesagt, unmöglich war, die Bleiverbindung ohne Zersetzung zur Trockne zu bringen. Die Zusammensetzung der Bleiverbindung entspricht nun nach dieser Analyse der Formel $C^{17}H^9O^7 + 2 PbO$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

			Berechnet	Gefunden
C	17	102	26,16	26,26
H	9	9	2,30	1,97
O	7	56	14,32	14,33
PbO	2	223,14	57,22	57,44

b) Catechusäure aus Bombay-Catechu, nach der gewöhnlichen Methode dargestellt.

Von dieser Catechusäure, welche mit der ersteren in ihrem chemischen Verhalten ganz übereinstimmte, wurde die Analyse mit bei 100° getrockneter Substanz vorgenommen.

1) 0,4663 Grm. gaben 1,0463 Grm. CO^2 und 0,2173 Grm. Wasser.

2) 0,4497 Grm. gaben 1,0149 Grm. CO^2 und 0,2067 Grm. HO . (Diese Substanz hatte sich beim Trocknen etwas gelb gefärbt.)

Daraus berechnet sich :

			Berechnet	I.	II.	Durchschnitt
C	17	102	61,08	61,20	61,77	61,48
H	9	9	5,39	5,17	5,10	5,14
O	7	56	33,53	33,63	33,13	33,38

Die aus dem Bombay-Catechu nach den beiden Methoden erhaltenen Catechusäuren sind demnach wohl als identisch zu betrachten.

II. Gambir-Catechu, Gutta Gambir.

Das Gambir ist ein auf Sumatra und Malacca aus den Blättern und dünnen Zweigen der *Uncaria Gambir*, vielleicht auch *Uncaria acida* bereitetes Extract. (Das auf Singapore bereite soll nur nach China verkauft, aber nicht in den europäischen Handel gebracht werden.)

Zu uns kommt das Gambir-Extract in kleinen viereckigen cubischen Stücken, die bald 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll, bald nur $\frac{1}{2}$ Zoll dick sind. Ausser der Gröfse der Stücke scheint kein erheblicher Unterschied zwischen dem grofs- und kleinwürfeligen Gambir statt zu finden. — Diese Würfel sind trocken, ziemlich fest, aber nicht schwer zerreiblich, dabei ist ihr spec. Gew. viel geringer als das des Bombay-Catechu, so dafs die Stücke auf dem Wasser schwimmen und erst untersinken, wenn sie sich mit Flüssigkeit gesättigt haben. Auf der Aufsenseite ist die Farbe des Gambir braun, im Innern aber ist die Substanz ganz gleichförmig gelb bis zimmetbraun. Das Pulver ist ebenfalls zimmetbraun.

Das zerriebene Gambir-Catechu wird von kaltem Wasser sehr wenig, von kochendem heinahe gänzlich gelöst. Die Lösungen sind braun, schleimig und trübe; durch Digestion mit Kohle werden sie klar, behalten aber mehr oder weniger ihre Farbe.

Nach Flemming wird das Gambir auf zweierlei Art bereitet, nämlich erstens durch einfaches Auskochen der Blätter und Eindicken des Absuds, und zweitens, indem man die Blätter einige Stunden lang mit heifsem Wasser macerirt, das Infusum an der Sonne eindickt und den Rückstand dann in kleine Kuchen formt. Nach der Flora medica von Carey und Wallich (Vol. XI, p. 125) aber werden die jungen Triebe und Blätter fein zerschnitten und einige Stunden in Wasser zerstampft und zerrieben, bis sich ein Niederschlag bildet;

dieser Niederschlag wird an der Sonne getrocknet und noch feucht in Formen gebracht. Es ist einleuchtend, daß das auf diese Weise bereite Gambir wohl größtentheils aus Catechin besteht, das hierbei gleichsam wie ein Salzmehl abgeschieden wird. So ist es denn auch wohl möglich, ein fast weißes Gambir darzustellen, und von einem solchen spricht auch Bonnet, das weiß, brüchig, zwischen den Fingern zerrieben erdig ist und in kleinen Würfeln und Kuchen vorkommt.

Ueber die Abstammung des Bombay-Catechu und des Gambir-Extracts spricht sich Nees von Esenbeck in seiner 2. Abhandlung (Buchner's Rep. XLIII, S. 352) also aus: „Da das Bombay-Catechu ebenfalls, wiewohl in geringerer Menge wie das Gambir, Catechin enthält, so kehren wir zu unserer früheren Ansicht zurück, daß auch diese Sorte von Uncaria Gambir abstamme. Der geringere Gehalt an Catechusäure, der größere an Gerbstoff und die braune Farbe rührt wohl daher, daß man beim Bombay-Catechu die Zweige und auch das Holz der Uncaria auskocht und nach dem Erkalten das Decoct eindickt. Es ist aber auch nicht unwahrscheinlich, daß die zur Bereitung des Gambirs gedient habenden Zweige nachher durch Auskochen ein dem Bombay-Catechu ähnliches Extract geben.“ Wie dem aber auch sei, so liegt es auf der Hand, daß die Arten der Bereitung chemisch andere Producte liefern müssen, da, wie wir gesehen haben, die Catechusäure sich durch Kochen nach und nach in einen braunen, Leimlösung fällenden Gerbstoff umsetzen läßt.

Aus dem Gambir stellte ich nun zuerst mit Aether ganz auf dieselbe Weise, wie ich es beim Bombay-Catechu beschrieben habe, die Catechusäure dar. Das erhaltene Product war in seinem Verhalten dem aus Bombay-Catechu bereiteten ganz und gar gleich. — Eine zweite Portion Catechusäure bereitete ich aus dem mit kaltem Wasser ausgelaugten Rückstande nach Wackenroder's Methode. Das Gambir-Pulver wurde 12

Stunden lang mit der dreifachen Menge kalten Wassers digerirt, sodann die braune Lösung abfiltrirt und der Rückstand mehrmals hintereinander mit 8 Theilen Wasser ausgekocht. Diese Methode ist schnell und liefert ein schönes Product. Die erste Krystallisation ist gelb, die zweite jedoch schon ziemlich weifs, und durch einmaliges Umkrystallisiren aus heifser Lösung erhält man die Säure rein weifs in Form kleiner seideglänzender Nadeln.

Mit den nach diesen beiden Methoden erhaltenen Producten ist die Elementaranalyse vorgenommen.

Die erhaltenen Resultate sind folgende :

a) Catechu-Säure mit Aether bereitet.

1) 0,302 Grm. lufttrockene Substanz lieferten, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, 0,5816 Grm. CO^2 und 0,1661 Grm. HO.

Daraus berechnet sich :

			Berechnet	Gefunden
C	17	102	52,58	52,52
H	12	12	6,18	6,12
O	10	80	41,24	41,36
		<hr/> 194		

2) 0,4202 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,9458 Grm. CO^2 und 0,2085 Grm. HO.

3) 0,2961 Grm. ebenfalls bei 100° getrocknet gaben 0,6693 Grm. CO^2 und 0,1397 Grm. HO.

Danach berechnet sich die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Substanz :

			Berechnet	II.	III.
C	17	102	61,08	61,37	61,64
H	9	9	5,39	5,51	5,23
O	7	56	33,53	33,12	33,13
		<hr/> 167			

b) *Catechin nach der gewöhnlichen Methode dargestellt.*

1) 0,1834 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,4114 Grm. CO² und 0,0843 Grm. H₂O.

2) 0,1614 Grm. gaben 0,3630 Grm. CO² und 0,0731 Grm. H₂O.

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung :

			Berechnet	I.	II.
C	17	102	61,08	61,18	61,33
H	9	9	5,39	5,10	5,04
O	7	56	33,53	33,72	33,63
		167			

Durch diese Analysen ist also der Beweis geliefert, daß die nach den verschiedenen Methoden aus Bombay- und Gambir-Catechu erhaltenen Producte vollkommen identisch sind, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt :

Catechusäure	C	H	O
Aus Bombay-Catechu mit Aether	52,62	6,09	41,29
Aus Gambir mit Aether	52,52	6,12	41,36
Berechnet C ₁₇ H ₉ O ₇	52,58	6,18	41,24
Aus Bombay mit Aether bei 100° getrocknet.	61,14	5,27	33,59
Aus dem Rückstande von Bombay-Catechu bei 100° getr.	61,20	5,17	33,63
Aus Gambir mit Aether bei 100° getrocknet	61,37	5,51	33,12
Aus dem Rückstande von Gambir bei 100° getrocknet	61,18	5,10	33,72
Berechnet nach der Formel C ₁₇ H ₉ O ₇	61,08	5,39	33,53

Jetzt schien es mir interessant zu untersuchen, ob Zucker bei der Zersetzung der Catechusäure mit kochender verdünnter Schwefelsäure auftritt oder nicht. — Wendet man zu diesen Versuchen unmittelbar das durch Ausziehen von Catechu mit Aether erhaltene Product an, so hat man, wie ich oben gezeigt habe, keineswegs reine Gerbsäure, sondern größtentheils Catechusäure, und da es Strecker gelungen ist, aus diesem Product durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Zucker zu erzeugen, so schien es mir doppelt wichtig, in dieser Beziehung das Verhalten der reinen, durch Aether erhaltenen Catechusäure zu verdünnter Schwefelsäure zu prüfen.

Eine Menge von 10 bis 12 Grm. vollkommen weißer Catechusäure wurde zu diesem Zwecke 3 bis 4 Stunden in einem Apparat, in welchem das Ueberdestillirende wieder zurückfließen konnte, mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. SO^3HO und 24 Th. HO) gekocht. Die Catechusäure löste sich beim Erwärmen in der verdünnten Säure sehr leicht auf, die Flüssigkeit war gelblich gefärbt und klar, aber schon nach sehr kurzem Kochen fing sie an sich zu trüben, was nach und nach zunahm, bis zuletzt eine dunkelgelbe flockige Masse sich in bedeutender Menge ausschied. Nach drei- bis vierstündigem Kochen liefs ich erkalten und filtrirte den gebildeten zimmetfarbigen Körper ab. Das schwach gelbliche Filtrat wurde mit kohlensaurem Baryt von der Schwefelsäure befreit, filtrirt und die immer noch schwach gelb gefärbte Flüssigkeit mit essigsauerm Bleioxyd gefällt. Nachdem aus dem Filtrat der Bleiüberschufs mit Schwefelwasserstoff gefällt war, wurde die Flüssigkeit, die nun den etwa gebildeten Zucker enthalten mußte, im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Hierbei blieb nur ein geringer bräunlicher Rückstand, der sich in Wasser mit dunkler Farbe löste. Diese Lösung wurde noch einmal mit Bleizucker gefällt und endlich das vom überschüssigen Blei befreite Filtrat wieder zur Trockne verdunstet. Der jetzt erhaltene Rückstand war farblos, hatte ein krystallinisches Aeußere, löste sich in Wasser sehr leicht auf und bestand fast gänzlich aus essigsauerm Baryt. Aus der Lösung wurde der Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure gefällt und das Filtrat mit der Fehling'schen frisch bereiteten Kupferlösung auf Zucker, allein mit negativem Resultat, geprüft. — Ich habe denselben Versuch 5 bis 6mal wiederholt, wobei ich bald mehr bald weniger Schwefelsäure nahm und das Kochen theils längere, theils kürzere Zeit unterhielt, allein ich bekam im Betreff des Zuckers immer dasselbe negative Resultat. Hierbei will ich nicht versäumen, darauf aufmerksam zu machen, dafs die

wiederholte Fällung mit essigsaurem Bleioxyd, nachdem die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt entfernt ist, absolut nothwendig ist, denn die mit Schwefelsäure gekochte Flüssigkeit enthält auch nach ziemlich langem Kochen oft noch unzersetzte Catechusäure, und diese reducirt in ihrem reinsten Zustande aus Febling'scher Kupferlösung beim Kochen, indem sich die Flüssigkeit violettroth färbt (Bildung von Rubin- oder Japonsäure), nicht unbedeutende Mengen von Kupferoxydul. Durch essigsaures Bleioxyd wird aber die unzersetzte Catechusäure gefällt und damit dieser störende Umstand beseitigt. (Ein einmaliges Füllen mit Bleizucker ist nicht ausreichend, da das catechusaure Bleioxyd in der freiwerdenden Essigsäure nicht ganz unlöslich ist.)

Der bei der Zersetzung der Catechusäure mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene braune Körper ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; Kalilauge damit gekocht, färbt sich schwach violett; in concentrirter Schwefelsäure war der Körper dagegen löslich und zwar mit schwarzer Farbe; die Lösung wurde durch Wasser in braunschwarzen Flocken gefällt. In einem Glasröhrchen erhitzt lieferte er unter sauren Destillationsproducten und Zurücklassung einer porösen Kohle auch geringe Spuren eines krystallinischen Sublimats. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet hatte der Körper eine ockergelbe bis zimmtbraune Farbe, die jedoch nach längerem Trocknen bei 100° in ein schönes Dunkelbraun überging.

In ähnlicher Weise wurde das Verhalten möglichst reiner Catechugersäure gegen verdünnte Schwefelsäure in der Siedhitze geprüft. Strecker benutzte zu seinen Versuchen den ätherischen, zuvor mit Wasser geschüttelten Auszug, und zerlegte den durch Verdunstung erhaltenen Rückstand mit Salzsäure. (Mündliche Mitth.) Einen ähnlichen Weg habe auch ich eingeschlagen. Bombay-Catechu wurde mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Wasser geschüttelt

und darauf zur Trockne verdunstet. Der gebliebene Rückstand wurde in Wasser gelöst und die von der nach dem Erkalten herauskrystallisirten Catechusäure abfiltrirte braune Mutterlauge benutzt. Die so erhaltene Lösung liefs ich noch ziemlich lange in einem offenen Glasgefäfs stehen, allein es schied sich nur eine geringe Menge einer braunen Materie, aber keine Catechusäure mehr aus. Nach dem Filtriren fällte ich die Lösung darauf mit Schwefelsäure, was bei dieser Concentration ziemlich gut gelang; der entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, einigemal mit Schwefelsäure gewaschen, darauf stark geprefst und nun mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden lang gekocht. Zuerst löste sich die Verbindung klar auf, aber schon nach kurzem Kochen fing die Ausscheidung eines braunen Körpers an, der nach und nach in bedeutender Menge autrat. In dem Mafse, als die Ausscheidung dieses Körpers erfolgte, wurde die Flüssigkeit heller; das Kochen wurde so lange unterhalten, bis sie nur noch schwach röthlich gefärbt war. Nach dem Filtriren wurde die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt entfernt, das Filtrat mit Bleizucker gefällt und, nachdem der Bleiüberschuß mit Schwefelwasserstoff entfernt war, zur Trockne verdunstet. Der gebliebene Rückstand wurde noch einmal, in Wasser gelöst, mit essigsaurem Bleioxyd behandelt und so endlich nach abermaligem Verdampfen ein geringer Rückstand erhalten, der durchaus keinen süßen Geschmack besafs und, mit 5 CC. der Fehling'schen Kupferlösung gekocht, nur Spuren von Kupferoxydul ausschied. Die Lösung hatte sich hierbei bräunlich-violett gefärbt, obgleich bedeutende Mengen von unzersettem Kupfer auch nach stundenlangem Stehen noch in Lösung waren.

Ich hatte nicht geringe Mengen von Catechu in Arbeit genommen, die dargestellte Gerbsäurelösung mußte dieselbe möglichst rein enthalten; der Versuch ergab aber einen so

geringen Rückstand und dieser bewirkte nur eine so außerordentlich geringe Ausscheidung von Kupferoxydul, daß ich unmöglich eine Spaltung des Catechugerbstoffs in Zucker und jenen braunen Körper annehmen kann.

Die bei der Zersetzung der Gerbsäure ausgeschiedene braune Masse hatte im Allgemeinen mit der aus der Catechusäure erhaltenen große Aehnlichkeit; letztere habe ich im lufttrockenen Zustande der Analyse unterworfen.

1) 0,1696 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,3304 Grm. CO^2 und 0,0840 Grm. HO.

2) 0,1677 Grm. gaben 0,3273 Grm. CO^2 .

3) 0,1726 Grm. gaben 0,3361 Grm. CO^2 und 0,0837 Grm. HO.

Demnach entspricht die lufttrockene Substanz nähèhin der Formel $\text{C}^{17}\text{H}^{10}\text{O}^{10}$.

			Berechnet	I.	II.	III.	Lufttrockene Catechusäure
C	17	102	53,13	53,13	53,23	53,10	52,62
H	10	10	5,21	5,50	—	5,39	6,09
O	10	80	41,66	41,37	—	41,51	41,29
			192.				

Die im lufttrockenen Zustande hellzimmtfarbige Substanz nahm beim Trocknen bei 100° eine schön dunkelbraune Farbe an. 0,1768 Grm. verloren 0,0255 Grm., entsprechend 14,4 pC., was nähèhin 3 Aeq. Wasser entspricht. 3 Aeq. sind = 14,0 pC.

Da mir jedoch alle und jede Garantie für die vollkommene Reinheit der Substanz fehlte, so gab ich die weiteren Versuche damit auf.

Ob sich nun aus der Catechusäure bei der Behandlung mit Schwefelsäure noch andere Körper außer dieser braunen Substanz bilden, muß einer späteren Untersuchung vorbehalten

bleiben, und läßt sich daher die rationelle Formel der Catechusäure vor der Hand nicht bestimmen.

Als Hauptresultate der vorliegenden Arbeit hebe ich hervor :

1) Die Darstellung vollkommen reiner Catechugersäure ist sowohl durch Fällung mit Schwefelsäure als auch durch Ausziehen mit Aether nicht möglich, da die mit in Lösung übergehende Catechusäure ebenfalls durch Schwefelsäure gefällt wird und durch Aether bedeutende Mengen dieser Säure aus dem Catechu mit aufgenommen werden.

2) Die Catechusäure steht nicht in derselben Beziehung zum Catechugersstoff wie die Gallussäure zur Gallusgersäure, sondern wahrscheinlich gerade in einem umgekehrten.

3) Die verschiedenen Charactere der einzelnen Catechusorten werden wahrscheinlich nur durch die verschiedene Art der Bereitung bedingt.

4) Die in den verschiedenen Catechusorten enthaltene Catechusäure hat dieselbe Zusammensetzung. Der einfachste Ausdruck ist $C^{17}H^{12}O^{10}$, worin 3 Aeq. bei 100° flüchtiges Wasser sind.

5) Durch lange anhaltendes Trocknen bei 100° wird die Catechusäure nach und nach zersetzt.

6) Reine Catechusäure liefert bei der Zersetzung mit Schwefelsäure eine bedeutende Menge einer braunen unlöslichen Substanz, aber keinen Zucker.

7) Möglichst reine Catechugersäure liefert, auf gleiche Weise behandelt, ebenfalls keinen Zucker.

8) Eine reine Lösung von Catechusäure wird durch Schwefelsäure gefällt und reducirt aus der Fehling'schen Kupferlösung beim Kochen Kupferoxydul.

Wiesbaden im August 1855.