

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.

Beiträge zur Chemie der Rinde von *Hamamelis virginica* L.

Von Fritz Grüttner aus Sprottau.

(Eingegangen den 13. V. 1898.)

Unter der grossen Anzahl neuer Drogen, welche in den letzten Jahrzehnten zur arzneilichen Verwendung gelangten, dürfte die Rinde der *Hamamelis virginica* L. eine derjenigen sein, welche mit Recht dauernde Aufnahme im Arzneischatz gefunden hat. Verschiedene Teile dieser nordamerikanischen Pflanze, welche vom Volksmunde *witch hazel*, *winterbloom*, *snaping hazel nut*, *spotted alder* u. a. m. genannt wird, sind von den Eingeborenen Nordamerikas schon seit undenklicher Zeit medikamentös verwendet worden. Die Aufmerksamkeit medizinischer Fachkreise wurde jedoch erst wachgerufen, als A. Lea¹⁾ in einer Arbeit auf den nicht unbeträchtlichen Gerbstoffgehalt der Hamamelisrinde als den eigentlich wirksamen Bestandteil derselben hinwies.

Es bildete daher das eingehende Studium dieser Gerbsäuren den Schwerpunkt nachstehender Arbeit, welche auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geh. Mediz.-Rat Professor Dr. Böhm im pharmakologischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt wurde.

Was das Aeussere der Hamamelisrinde anlangt, so sind es meist rinnenförmig gebogene oder in Form einer Röhre eingerollte Stücke, je nach dem dieselben älteren Stammteilen oder jüngeren Zweigen entstammen. Dementsprechend sind auch die Ausmessungen; während ältere Stammrinden die Dicke von 2 mm erreichen, ist die der Zweigrinden nur 1 mm; erstere sind durchschnittlich 2 $\frac{1}{2}$ cm breit und 6 bis 8 cm lang, letztere 1 cm breit und 12—16 cm lang. Die innere Seite ist rötlichbraun, die äussere hingegen von einem graubraunen Kork bedeckt, der durch zahlreiche Lentizellen unterbrochen wird; die Rindenteile älterer Stammteile besitzen ausserdem reichliche Borkenbildung. Der Bruch der Rinde ist splitterig und langfaserig, der Geschmack stark adstringierend und bitter.

Die Anatomie weist keine besonderen Eigentümlichkeiten auf und zeigt im allgemeinen den Typus, der sich in der Eichenrinde repräsentiert findet.

1) Tildens Journal of Mat. med. Febr. 1868.

Der Querschnitt lässt zunächst eine ziemlich mächtige Korkschiebt erkennen, welche aus backsteinartig an einander gereihten Zellen besteht, die zum Teil einen braunen, körnigen Inhalt führen; daran schliesst sich eine aus polyedrischen Zellen bestehende Collenchymschicht, welche von dem darunter liegenden Parenchym der Mittelrinde durch grosse Luftlücken, die wohl erst beim Austrocknen der Rinde entstanden, abgegrenzt erscheint. Dieses letztere ist von einem kontinuierlichen Steinzellenring durchzogen, dessen einzelne Zellen jene charakteristischen Wandverdickungen, sowie spinnenfussartig sich erstreckende Porenkanäle erkennen lassen, während das Lumen meist nur noch andeutungsweise vorhanden ist; durch die hellgelbe Farbe heben sich die Sklereiden von dem braunrot gefärbten Grundgewebe scharf ab. Dieses geht fast unmerklich in das der sekundären Rinde über, die durch die einreihigen, annähernd geradlinig verlaufenden Markstrahlen charakterisiert ist, welche die Baststrahlen einschliessen. Diese bestehen aus regelmässigem Bastparenchym, in das collabierte Siebröhren, sowie zahlreiche in Bündeln von je vier und mehreren vereinigte Bastfasern eingebettet sind, leicht erkennbar durch ihre stark verdickten Zellwände, sowie durch das sehr kleine Lumen.

Der Längsschnitt zeigt, dem Querschnitte entsprechend, zunächst einen regelmässigen Kork, dem sich ein Collenchym, sowie die von einem Steinzellenring durchzogene parenchymatöse Mittelrinde anschliesst. Im Parenchym der sekundären Rinde fallen besonders die langen, am Ende zugespitzten Bastfasern auf, durch deren Anwesenheit der splitterige Bruch der Rinde bedingt ist, sowie auch die quer-verlaufenden Markstrahlen.

Während das Botanische der *Hamamelis virginica L.* in der einschlägigen Litteratur¹⁾ hinlänglich Berücksichtigung gefunden hat, sind chemische Arbeiten über denselben Gegenstand hingegen bis jetzt nur wenige vorhanden, sodass genaueres über die chemisch wichtigsten Bestandteile der einzelnen Pflanzenteile, besonders aber über die der therapeutisch vielfach verwendeten Rinde, bis jetzt nicht bekannt ist.

Ueber die bereits erwähnte Arbeit von A. Lea konnte in der zur Verfügung stehenden Litteratur nur eine kurze Notiz gefunden werden, nach welcher jener Autor in der Hamamelisrinde ein eigentümliches bitteres Prinzip, sowie einen beträchtlichen Gehalt an Gerbstoff feststellte. Eine weitere Untersuchung rührt von Walter

¹⁾ Unter anderem Dujardin Beaumetz et Égasse: les plantes médicinales pag. 340.

American Druggist Vol. XIII, No. I, pag. 1 u. 2.

Köhler, Medizinalpflanzen, Supplement XII und XIII, 39.

B. Cheney¹⁾ her, von welcher jedoch ebenfalls nur ein Referat des Archivs der Pharmazie eingesehen werden konnte, das im folgenden wiedergegeben sei; jedenfalls ist diese Arbeit die erschöpfendste, welche bis jetzt in dieser Hinsicht existiert, und stützen sich alle Angaben der Lehrbücher über die chemischen Bestandteile der Rinde auf die Resultate derselben.

„Walter B. Cheneys²⁾ Analyse der Hopfenhainbuchenrinde hat einen Feuchtigkeitsgehalt von 9,75 % der lufttrockenen Droge und einen Aschenrückstand von 6,16 % ergeben. Der letztere bestand aus Mangansuperoxyd und Kieselsäure und den schwefelsauren, chlorwasserstoffsäuren, phosphorsauren und kohlen-sauren Salzen des Kalium, Natrium und Magnesium; das Benzinextrakt bestand in seiner Hauptsache aus verseifbarem Wachs und löste sich in Aether, absolutem Alkohol, Benzol, Chloroform und Terpentinöl. An Aether gab die mit Benzin erschöpfte Rinde 7,65 % hartes grünliches Extrakt ab, welches Tannin, nicht aber alkaloidische Stoffe enthielt; das Alkoholextrakt (6,4 %) enthielt neben Tannin noch Zucker, das wässrige vorzugsweise Glykose und Pektin, der Aetznatronauszug (1,75 %) Eiweiss. Das Gesamtgewicht des gefundenen Zuckers betrug 1,4 %, das der Gerbsäure 6,75 % und das der Cellulose 57,61 %. Ein Alkaloid oder Glykosid konnte nicht entdeckt werden.“

Zu erwähnen ist ferner eine von H. C. Wood und J. Marshall³⁾ ausgeführte Arbeit, welche sich mit der Untersuchung der Hamameliswurzel beschäftigt und also nur mittelbare Beziehung zum Thema vorliegender Arbeit besitzt; sie soll hier nur insoweit im Auszug wiedergegeben werden, als von gleichzeitig in Wurzel und Rinde enthaltenen Bestandteilen die Rede ist; Analysendaten sind in derselben nicht enthalten.

In dem Petrolätherauszug der grob gepulverten Wurzel, sowie auch bei der darauffolgenden Extraktion derselben mit Aether wurde nur Fett und Wachs gefunden. Die successive Behandlung der entfetteten Wurzel mit starkem Alkohol, Wasser und schwacher Natronlauge ergab die Anwesenheit von Gerbsäure und färbenden Substanzen. An Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol gab das Wurzelpulver nur Fett ab. Am Schluss ihrer Arbeit erwähnen noch die beiden Autoren, dass die von ihnen gewonnenen Resultate sich mit denen, welche Hector Guy in Paris erhielt, völlig decken.

Lag schon durch die Bezeichnung „Tannin“, welche Cheney in seiner Arbeit der Hamamelisrindengerbsäure beilegt, die Vermutung nahe, dass gewisse Analogien zwischen jener und der Gallusgerbsäure vorhanden seien, so liess sich durch die eigenen Versuche mit Sicherheit nachweisen, dass, wenn auch beide Gerbsäuren nicht identisch sind, so doch rücksichtlich ihrer Konstitution nahe Beziehungen herrschen

1) American Journal of Pharmacy pag. 417, Jahrg. 1886.

2) Archiv f. Pharmazie 1886, pag. 1075.

3) The Therapeutic. Gazette 1886, pag. 295.

müssen; es gingen den Versuchen mit der Hamamelisgerbsäure daher öfters die gleichen mit Tannin voraus.

Die zahlreichen Arbeiten älteren und neueren Datums über Gerbsäuren, speziell aber über Tannin fanden infolgedessen, insoweit sie für die vorliegende Arbeit von Interesse waren, eingehende Berücksichtigung und wird im nachstehenden des öfteren auf dieselben Bezug genommen werden. Der bei der Reindarstellung und Untersuchung der Hamamelisgerbsäure eingeschlagene Weg war im allgemeinen durch die betreffenden Arbeiten von Löwe, Etti, Böttinger, Zölffel u. a. vorgezeichnet. Abweichungen von dem üblichen Verfahren machten sich jedoch in gewissem Grade nötig und führten schliesslich zu einer Gerbsäure von wohlcharakterisierter Krystallform.

Unter kurzer Voraussendung des Extraktionsverfahrens, dessen ich mich zur Gewinnung des für die Ausführung der Arbeit nötigen Rohmaterials bediente, sollen der zeitlichen Entwicklung jener gemäss:

1. das Fett,
2. der Gerbstoff,
3. der Zucker

der Rinde von *Hamamelis virginica* L., die Gegenstände nachstehender Abhandlung sein.

Die Extraktion der Hamamelisrinde.

Wie im Verlauf späterer Untersuchung sich erwies, war die Wahl geeigneter Extraktionsmittel nicht ohne Einfluss auf die gewonnenen Resultate; bevor grössere Mengen Rinde in Arbeit genommen wurden, war erst in einem Vorversuch eine kleine Quantität derselben einer successiven Behandlung mit Aether, Alkohol (96%) und Wasser unterworfen worden. Das ätherische Extrakt enthielt zumeist Fett neben geringen Mengen eines wachsartigen Körpers und eisenbläuenden Gerbstoffes. Der Alkohol hatte der Rinde vorwiegend Gerbsäure, Phlobaphen und Zucker entzogen, ebenso fanden sich in dem wässerigen Extrakt Gerbsäure und reichliche Mengen Zucker.

Zufolge dieses Ergebnisses wurden zunächst 5 kg der grobgepulverten, lufttrockenen Rinde in Mohr'schen Extraktionsapparaten 8 Tage lang mit Aether ausgezogen. Es resultierte aus der erhaltenen dunkelgrünen Lösung nach dem Abdestillieren des Aethers eine grünbraune Masse von salbenartiger Beschaffenheit, deren Gewicht sich auf 37,0 g gleich 0,74% des angewendeten Materials belief. Dieselbe wurde mit Petroläther aufgenommen, der bis auf einen geringen Rückstand alles löste, das Filtrat ergab nach dem Entfernen des Lösungsmittels das Fett (a). Der in Petroläther nicht lösliche Rückstand

konnte aus heissem Alkohol umkrystallisiert werden, und wurden schliesslich ca. 1,5 g eines gelblichweissen, undeutlich krystallinischen Körpers erhalten, der als Wachs (b) bezeichnet werden soll. Die alkoholischen Mutterlaugen gaben mit Wasser verdünnt auf Zusatz von Ferrichloridlösung eine tief dunkelblaue Färbung; demnach waren durch den Aether der Rinde auch gewisse Mengen Gerbsäure bezw. Gallussäure entzogen worden.

Das so entfettete Rindenpulver wurde nach Beseitigung des anhaftenden Aethers im Perkolator mit Weingeist (96%) erschöpft. Von der dunkelbraunen Extraktionsflüssigkeit wurde der Alkohol abdestilliert; das Gewicht des erhaltenen Extraktes (g) betrug 818,0 g oder 16,36% der verwendeten Rinde.

Die im Verlauf der Untersuchung benötigten weiteren 12,5 kg Rindenpulver wurden in der gleichen Weise mit Aether extrahiert, dieses Ausziehen jedoch auf 14 Tage ausgedehnt und so neben einer reichlicheren Ausbeute an Fett eine nicht unbeträchtliche Menge relativ reiner Gerbsäure erhalten, welche sich als gelbbraune Masse auf dem Gefässboden angesammelt hatte; dieselbe wurde für die Untersuchung der Gerbsäure von Bedeutung, da aus diesem Extrakt (K) das Hamamelitannin in Krystallform zuerst erhalten wurde.

Aus der ätherischen Fettlösung wurde in bereits angegebener Weise das Fett gewonnen, das Gewicht desselben betrug 124,0 g gleich 0,99%; es wurde mit der früher erhaltenen Fettmenge vereinigt.

Der Gerbstoff wurde aus der entfetteten Rinde durch zweitägiges Behandeln derselben mit Aether-Alkohol (4:1) erhalten. Nach Entfernung des Extraktionsmittels wurde das restierende sirupöse Extrakt in Aether-Alkohol gelöst und mit $\frac{1}{3}$ Volumen Wasser unterschichtet. Nach einigem Stehen konnte die wässrige Gerbsäurelösung abgetrennt und durch vorsichtiges Eindampfen von dem Wasser bis zu gewissem Grade befreit werden. Die ätherisch-alkoholische Flüssigkeit erstarrte nach dem freiwilligen Eindunsten des Lösungsmittels völlig zu einem Brei bräunlich gefärbter, kugelliger Krystallaggregate, welcher sich oberflächlich mit einer braunen Haut bedeckt hatte. Dieses hauptsächlich aus krystallisiertem Hamamelitannin bestehende Extrakt (Ka) wurde nach stattgehabter Reinigung für die Untersuchung desselben benutzt.

1. Das Fett der Hamamelisrinde.

Das Wachs (b).

Die gesamte Quantität des in Petroläther fast unlöslichen, wachsartigen Körpers belief sich auf ungefähr 3,0 g und musste von einer genaueren Untersuchung daher Abstand genommen werden. Trotz des

sehr häufigen Umkrystallisierens aus heissem Weingeist blieb die Farbe eine gelblich weisse; der Schmelzpunkt lag bei 72°. In Chloroform löste sich dieser Körper verhältnismässig leicht, in Aether, Alkohol, Essigäther bei gewöhnlicher Temperatur dagegen nur wenig, reichlich hingegen beim Erhitzen; die mit letzteren Lösungsmitteln bewirkte Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem konsistenten Brei, in dem sich gewundene, undeutliche Krystallnadeln erkennen liessen. Aehnlich verhielt sich Benzol, die Lösung trübte sich jedoch nur in der Kälte; Petroläther besass auch beim Kochen nur geringes Lösungsvermögen.

Das Fett (a).

Das dunkelgrüne, bei mittlerer Temperatur zähflüssige Fett wurde bei ca. 50° dünnflüssig, löste sich in allen üblichen Fettlösungsmitteln und war ohne Einfluss auf rotes Lackmuspapier. Eine Probe desselben im Reagensglase mässig erwärmt, liess einen zwar schwachen, aber doch etwas stechenden Geruch wahrnehmen und rötete ein in das Glas gehaltenes Lackmuspapier schwach. Zur Orientierung wurden zunächst 20,0 g Fett nach der von A. Kossel und M. Krüger¹⁾ bezw. K. Obermüller²⁾ angegebenen Methode mit Natriumalkoholat verseift und die Seife mit Aether mehrmals extrahiert. Dieser hinterliess einen orangefarbenen Rückstand von krystallinischer Struktur und angenehmem, an Honig erinnernden Geruch. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol liessen sich sehr leicht reinweisse, sechsseitige Krystalltäfelchen erhalten. Die ätherextrahierte Seife wurde mit der bei der Verseifung der übrigen Fettmenge erhaltenen vereinigt.

Jene betrug 141,0 g, sie wurde mit alkoholischer Kalilauge (bereitet aus 57,0 g Aetzkali und 430,0 g 40%igem Alkohol) durch Kochen am Rückflusskühler verseift; die braune Seife lieferte ebenfalls in der bereits angegebenen Weise jenen ätherlöslichen Alkohol (c), welcher durch zehnmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol sich vollkommen reinigen liess. Die wässrige Lösung der extrahierten Seife wurde sodann mit der berechneten Menge Weinsäure zersetzt und durch Einleiten eines Dampfstromes 500 ccm Destillat in zwei Partien von je 250 ccm abgezogen. Dieselben waren jedoch neutral; es genügten 2 Tropfen einer $\frac{1}{10}$ n-Baryumhydratlösung, um 10 ccm derselben stark alkalisch zu machen. Niedrig molekulare Fettsäuren besitzt demnach das Fett der Hamamelisrinde nicht, oder wenigstens nicht in nachweisbarer Menge. Durch die Destillation hatten sich die vorher an der Oberfläche abgeschiedenen Fettsäuren derartig emulgiert, dass eine

1) Zeitschr. f. physiolog. Chemie, Bd. 15, pag. 327.

2) Zeitschr. f. physiolog. Chemie, Bd. 14, pag. 599.

mechanische Trennung derselben nicht auszuführen und jene nur durch Ausschütteln mit Aether zu erhalten waren. Die zurückbleibende wässrige Lösung, welche in der Hauptsache weinsaures Kalium enthielt, gab nach vorsichtigem Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Aether-Alkohol eine ganz geringe Menge eines gelblich gefärbten, sirupösen Liquidum, des wasserlöslichen Alkohols (d). Die erhaltenen dunkelgefärbten Fettsäuren waren bei gewöhnlicher Temperatur salbenartig, zur weiteren Trennung wurden sie zunächst an Blei gebunden. Dies geschah nach den Angaben von Kressel,¹⁾ trotzdem gestaltete sich die Extraktion mit Aether im Soxhletapparat recht unangenehm. Schliesslich fand sich im Talkum ein Mittel, welches schnell und vollständig das fein suspendierte Bleisalz der festen Fettsäuren in der ätherischen Lösung des ölsauren Blei's zu Boden riss, und so eine völlige Trennung der Flüssigkeit von festen Bestandteilen ermöglichte. Aus jener wurde nach Entfernung des Aethers das ölsaure Blei als braune pflasterartige Masse erhalten, die durch verdünnte Schwefelsäure unter Wasser zersetzt 14,0 g einer braunen, öligen Substanz, die Oelsäure, lieferte. Ebenso ergab der nicht ätherlösliche Rückstand 45,0 g einer braunen, festen Masse, welche aus fester Fettsäure bestand.

Der ätherlösliche Alkohol (c).

Der durch Umkrystallisieren in rein weissen, sechsseitigen Tafeln erhaltene Körper war im Wasser ganz, in kaltem verdünntem Alkohol nahezu unlöslich; leicht hingegen löste er sich in heissem Weingeist, Schwefelkohlenstoff, Aether, Petroläther und Chloroform; aus letzterem in Form feiner Nadeln krystallisierend. Der Fusionspunkt lag bei 137°. Die 10 cm lange Schicht einer 10%igen Lösung des Körpers in demselben Lösungsmittel drehte die Ebene des polarisierten Lichtstrahles um 1° 47' nach links. Der ganze Habitus und die Provenienz der krystallinischen Substanz liessen mit Bestimmtheit auf das in Pflanzenfetten nicht eben seltene Phytosterin schliessen.

Das Ergebnis der angestellten, für Cholesterin charakteristischen Reaktionen war folgendes:

1. Eine Lösung des Körpers in Chloroform, mit Schwefelsäure (spez. Gew. 1,76) vermischt, gab erst eine zitronengelbe Färbung der Chloroformschicht, die nach dem Umschütteln schnell in eine kirschrote überging, während die Schwefelsäure eine schöne grüne Fluorescenz zeigte. Das in ein Schälchen abgegossene Chloroform färbte sich blau, schmutzig grün, dann gelblich.

¹⁾ Archiv f. Pharmazie 1891, pag. 409.

2. Ein Körnchen mit einem Gemisch aus 2 Vol. konzentrierter Salzsäure und 1 Vol. mässig konzentrierter Ferrichloridlösung zusammengerieben und auf dem Wasserbade verdunstet, zeigte einen violetten Rückstand.
3. Eine Probe mit Ferrichlorid und Salzsäure sowie mit Chloroform bei gelinder Wärme zur Trockene verdunstet, bis der Rand violettrot erschien und nach Erkalten nochmals mit Chloroform aufgenommen, gab nach dem Verdunsten und schliesslichen Erhitzen nacheinander eine orangerote, dann blauviolette und endlich schmutzig grüne Färbung.
4. Mit starker Salpetersäure vorsichtig eingedampft, entstand ein gelber Fleck, der mit Ammoniak befeuchtet, orangerot wurde.
5. Eine Lösung in Essigsäureanhydrid und Chloroform gab auf Zusatz von Schwefelsäure rosa, violette, schmutzig blaue und schliesslich sattgrüne Färbung.

Die Krystallwasserbestimmung ergab: 2,5240 g lufttrockener, aus Alkohol krystallisierter Substanz verloren, bei 100° getrocknet, 0,1220 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet auf: $C_{28}H_{44}O + H_2O$
4,83 %	4,84 %

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde im Bajonettrohr mit Fleischromat verbrannt; es ergaben:

I. 0,2400 g Substanz = 0,7351 g CO_2 und 0,2598 g H_2O .	
II. 0,1672 „ „ = 0,5110 „ CO_2 und 0,1798 „ H_2O .	

Gefunden:		Berechnet auf:
I.	II.	$C_{28}H_{44}O$
C 83,53 %	83,35 %	83,87 %
H 12,03 „	11,95 „	11,82 „

Zur weiteren Identifizierung wurde noch die Benzoylverbindung des Körpers herangezogen, da die Schmelzpunktbestimmung derselben für die Unterscheidung von Cholesterin und Isocholesterin nicht ohne Wichtigkeit ist. Nach Benedikt¹⁾ erfolgte die Benzoylierung durch 30stündiges Erhitzen in zugeschmolzenem Rohre auf 200° mit einem Ueberschuss an Benzoësäureanhydrid. Die bei der Umsetzung gebildeten harzartigen Zersetzungsprodukte wurden durch Auskochen mit Alkohol entfernt, und das zurückbleibende unreine Cholesterylbenzoat in ätherischer Lösung mit soviel Alkohol versetzt, bis eben eine leichte Trübung auftrat. Die nach kurzer Zeit erfolgte Ausscheidung war insofern bemerkenswert, als sich immer mehrere der Kryställchen sternförmig um einen gemeinsamen Mittelpunkt gruppiert fanden. Nach öfterem Umkrystallisieren waren die perlmutterähnlich glänzenden Kryställchen rein weiss, der Fusionspunkt aber bei 149° stationär, welcher somit dem des Cholesterylbenzoates anderer Herkunft von 151° ziemlich nahe kommt, während der des Isocholesterins bei 190—191°

1) Analyse der Fette und Wachsarten, I. Aufl., pag. 25.

liegt. Es dürfte somit der Körper hinlänglich als Phytosterin charakterisiert sein.

Der wasserlösliche Alkohol (d).

Die erhaltenen geringen Mengen der Wasser anziehenden, süßlich schmeckenden Substanz waren für die Ausführung von Verbrennungen nicht hinreichend, doch dürfte das Ergebnis der qualitativen Untersuchung, speziell in diesem Falle, beweiskräftig genug sein, um jene mit Sicherheit als Glycerin ansprechen zu können.

1. Eine kleine Menge auf die Boraxprobe gebracht, färbte die nicht leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners deutlich grün.
2. Beim Erhitzen mit saurem, schwefelsaurem Kalium trat der stechende heftig zu Thränen reizende Alkroleingeruch auf.

Obwohl die Art der Gewinnung des Glycerins Verluste nicht ganz ausschloss, so darf doch aus der erhaltenen sehr geringen Quantität desselben geschlossen werden, dass in dem Fett der Hamamelisrinde nur ein verschwindend kleiner Teil der Fettsäuren als Ester des Glycerin vorhanden, während die Hauptmenge derselben an den einwertigen Alkohol Phytosterin gebunden ist.

Die Oelsäure.

Die Aetherlöslichkeit seines Bleisalzes, sowie der flüssige Aggregatzustand bei mittlerer Temperatur, kennzeichneten das erhaltene ölförmige braune Liquidum als Oelsäure. Nach dem Auswaschen derselben mit Wasser wurde eine Reinigung mit Tierkohle in ätherischer Lösung ohne nennenswerten Erfolg versucht; leicht liessen sich die hartnäckig anhaftenden färbenden Verunreinigungen entfernen, wenn die alkoholische Lösung mit Tierkohle versetzt, bis zur Verjagung des Alkohols eingedampft, und schliesslich der Rückstand mit Aether ausgezogen wurde; es resultierte nach Entfernung desselben ein gelbliches Oel. Dasselbe erstarrte unter Einwirkung von salpetriger Säure zu einer weissen Masse, die aus Alkohol umkrystallisierbar war und alle Eigenschaften der Elaïdinsäure besass. Das Baryumsalz der Oelsäure wurde durch Umsatz des Natriumsalzes derselben mit Baryumchlorid erhalten, und das gelbgefärbte, krümelige Salz aus kochendem Alkohol so lange gereinigt, bis es rein weiss geworden war.

Die Baryumbestimmung der über konz. H_2SO_4 im Vakuum getrockneten Substanz ergab folgende Daten:

I.	0,3416 g Substanz	=	0,1134 g $BaSO_4$	=	0,0667 g Ba.
II.	0,4556 g	"	=	0,1520 g	" = 0,0894 g Ba.
Gefunden:			Berechnet für:		
I.	II.		$Ba [C_{18}H_{38}O_2]_2$		
Ba 19,53 %	19,62 %		19,59 %.		

Die festen Fettsäuren.

Obschon die braune Masse, welche aus festen Fettsäuren hauptsächlich bestehen musste, nur ein Gewicht von 45,0 g besass, so wurde doch die Trennung nach der Heintz'schen Methode¹⁾ versucht, zu deren exakter Durchführung laut Litteraturangaben mindestens 1 bis mehrere Kilo Fett erforderlich sind.

Der Schmelzpunkt der rohen Fettsäuren lag zwischen 57—59°. Die alkoholische, filtrierte Lösung derselben wurde mit Magnesiumacetat, ebenfalls in Weingeist gelöst, in sechs Fraktionen gefällt; die durch Salzsäure in Freiheit gesetzten Fettsäuren wurden mit Aether aufgenommen, und dieser entfernt. Eine siebente Fraktion ergab nach der Zersetzung eine ölige Masse, also Oelsäure, und blieb daher unberücksichtigt. Die Fusionspunkte der aus den einzelnen Fraktionen resultierenden Fettsäuren waren:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
59°	57°	55°	55°	52°	49°.

In heissem Alkohol lösten sich dieselben leicht und erstarrte ihre Lösung beim Erkalten zu einem Brei ährenförmig angeordneter Nadelchen.

I. und II. sowie III. IV. V. wurden vereinigt, wie bei Oelsäure angegeben, von den färbenden Verunreinigungen gereinigt und dann sehr häufig aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt von I. und II. liess sich auf 62° bringen, derjenige der drei letzteren blieb schliesslich auf 57° stehen, ein nochmaliges Fraktionieren gestattete die geringe Substanzmenge nicht. Das Gemisch von I. und II. reichte ebenfalls nur für zwei Verbrennungen aus.

Die bei 100° getrocknete Substanz, Fsp. 62°, wurde mit Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannt:

I. 0,2017 g Substanz gaben 0,2327 g H₂O u. 0,5563 g CO₂.

II. 0,2140 „ „ „ 0,2477 „ H₂O u. 0,5919 „ CO₂.

Gefunden:

Berechnet für Palmitinsäure:

	I.	II.	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
H	12,82 %	12,86 %	12,50 %
C	75,21 „	75,43 „	75,00 „

Aus dem etwas grösser gefundenen Kohlenstoffgehalt dürfte die Schlussfolgerung zu ziehen sein, dass die verbrannte Substanz neben Palmitinsäure noch eine geringe Menge einer kohlenstoffreicheren Fettsäure, höchst wahrscheinlich Stearinsäure, enthielt.

1) Annalen d. Chem. 80, 299; 92, 291; 84, 299; 88, 298.

2. Der Gerbstoff der Hamamelisrinde.

Das Extrakt (g).

Das gerbstoffhaltige alkoholische Extrakt löste sich nur in wenig Wasser vollständig zu einem braunen, sirupösen Liquidum, während der Zusatz von mehr Wasser eine sehr reichliche Abscheidung brauner Flocken verursachte. Es wurde daher das gesamte Extrakt (g) mit 2 l Wasser behandelt, die erzielte Lösung nach dem Absetzen der braunen, schmierigen Abscheidungen von diesen abgegossen und mit dem vierfachen Volumen H_2O versetzt. Der von neuem auftretende Niederschlag wurde sodann in der angegebenen Weise von der Lösung getrennt und bis zum Verschwinden jeder Gerbstoffreaktion mit Wasser ausgewaschen, aus Alkohol gereinigt und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet; desselben wird als Phlobaphen weiter unten noch Erwähnung gethan.

Reinigung des Gerbstoffes durch fraktionierte Bleifällung.

Die Isolierung des Gerbstoffes in analysenreinem Zustande war zunächst das Ziel der Untersuchung, und es wurde zur Erreichung desselben, abgesehen von den allgemeinen Gesichtspunkten, welche Dragendorff¹⁾ hierfür angiebt, besonders noch auf die von Löwe²⁾ und Zölffel³⁾ beschriebenen Methoden der Reindarstellung von Gerbstoffen Rücksicht genommen.

Die filtrierte wässrige Gerbstofflösung wurde mit einer kleinen Quantität einer 10%igen Bleiacetatlösung versetzt, aus dem Filtrat hiervon die Hauptmenge des Gerbstoffes mit Bleiessig herausgefällt und, nach dem Trennen von dem reichlichen, weissgrauen Bleiniederschlage, die nunmehr wenig gefärbte Lösung solange mit Bleiessig versetzt, bis keine Fällung mehr zu bemerken war. Das Filtrat wurde durch H_2S entbleit, dieser durch Eindampfen entfernt und die eingeeengte Flüssigkeit auf etwa vorhandene Alkaloide geprüft. Das Resultat war negativ und demnach die Anwesenheit von Alkaloiden in der Hamamelisrinde als ausgeschlossen zu betrachten. Der übrige Teil des Filtrates, welcher sämtliche Zuckerreaktionen lieferte, wurde nach dem Eindampfen als Extrakt (z) für die spätere Zuckeruntersuchung aufbewahrt.

Die zweite, die Hauptmenge des Gerbstoffes enthaltende Bleifällung wurde möglichst schnell mit Wasser ausgewaschen, sodann mit wenig Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

1) Pflanzenanalyse I. Aufl. § 158, 159, 160, 161.

2) Fresenius, Zeitschrift Bd. II, pag. 365 ff.

3) Arch. f. Pharm. 1891, pag. 141.

Nach dem Abfiltrieren des Schwefelbleies verdrängte ich durch Einleitung eines starken Kohlensäurestromes den Schwefelwasserstoff. Da die Gerbstofflösung stark braun gefärbt war, wiederholte ich in der angegebenen Weise die fraktionierte Bleifällung; die resultierende, immer noch dunkelbraun gefärbte Gerbstofflösung wurde sodann im Vakuum auf ein Volumen von 200 ccm eingeengt und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Trotz des Eindampfens bei vermindertem Luftdruck machte sich doch die beginnende Zersetzung des Gerbstoffs bemerkbar. Es hatten sich kleine Mengen einer braunen amorphen Substanz abgeschieden, ausserdem machte sich ein, wenn auch nur schwacher eigentümlicher Geruch bemerkbar, der in der Folge stets dann beobachtet werden konnte, wenn verdünnte Säuren, Alkalien oder Schimmelpilze auf den Gerbstoff eingewirkt hatten. Selbst nach mehrwöchentlichem Stehen über konz. H_2SO_4 zeigte die Gerbstofflösung keine krystallinischen Ausscheidungen; sie wurde daher schliesslich, in dünnen Schichten auf Porzellanschalen ausgebreitet, bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur eingetrocknet. Dieser amorphe, dunkelbraun gefärbte Gerbstoff löste sich in kaltem Wasser nicht völlig klar und hinterliess beim Verbrennen eine Blei und Eisen enthaltende Asche, deren Gewicht im Mittel $0,4\%$ der bei 100° getrockneten Substanz betrug. Die filtrierte wässrige Lösung des Gerbstoffes gab mit Ferrichlorid eine tief schwarzblaue Färbung bezw. Fällung; Leim, Hühnereiweiss, Cinchoninsulfat, Chininhydrochlorid, Strychninnitrat, Bleiacetat und Brechweinstein riefen mehr oder minder starke Fällungen hervor, ebenso verursachten Baryum- und Calciumhydroxydlösungen starke, bei Berührung mit der Luft sich schmutzig blaugrün bezw. blaufärbende Niederschläge. Durch Bleifällung war also, ganz abgesehen von dem nicht unbedeutenden Aschengehalt, der Gerbstoff nicht völlig rein zu erhalten und wurde daher die Reinigung desselben durch Kochsalzfällung und Essigätherausschüttelung versucht.

Diese von Löwe¹⁾ empfohlene Methode lieferte jedoch nur eine geringe Ausbeute einer stark braun gefärbten gerbstoffhaltigen Substanz, welche durch färbende Substanzen verunreinigt, in Wasser nicht klar löslich, und daher für die Analyse wenig geeignet war. Wurde jedoch das nach der Kochsalzfällung erhaltene Filtrat mit Essigäther ausgeschüttelt, so nahm dieser fast alles in Lösung befindliche leicht auf, und nach vorsichtigem Abdestillieren und Trocknen des Rückstandes in bereits angegebener Weise, erhielt ich eine rötlich gelb gefärbte Substanz, welche in Wasser klar löslich war und mit einer geringen Menge eines oxydhaltigen Eisenoxydulsalzes eine prachtvolle dunkelblaue

1) Archiv f. Pharmazie 1891, pag. 141.

Färbung sowie alle sonstigen Tanninreaktionen gab. Dieser Versuch schien die Annahme zu rechtfertigen, dass der durch Bleifällung gereinigte Gerbstoff nicht einheitlich war, vielmehr aus zwei Körpern bestand, deren Trennung einer weiteren Untersuchung vorangehen musste.

Die Aetherfällungen.

Mit Zugrundelegung des von Zölffel¹⁾ gelegentlich der Reinigung des Algarobillagerstoffes angegebenen Verfahrens wurden 50 g des durch Bleifällung gereinigten Gerbstoffes [mit 100 ccm absolutem Alkohol übergossen, und die nach einigem Stehen bewirkte Lösung solange mit Aether versetzt, als noch eine Fällung bemerkbar war. Diese, zunächst in Gestalt fleischfarbiger Flocken auftretend, schlug sich sofort auf die Gefäßwandung nieder und war nach ungefähr zwölfstündigem Stehen zu einer dunkelbraunen Masse zusammengeflossen. Von der überstehenden Lösung wurde der Aether sodann abdestilliert, der braune Rückstand mit wenig absolutem Alkohol gelöst und wieder mit Aether gefällt. Die ätherische Lösung gab nach der Destillation einen Rückstand, mit dem nochmals die Aetherfällung ausgeführt wurde. Ein nochmaliges Wiederholen der angegebenen Operation ergab nur noch eine spurenweise Fällung; es war also die Trennung des Aetherlöslichen von dem in Aether Unlöslichen anscheinend eine vollständige. Die hellgelbe Aetherlösung hinterliess nach dem Abdestillieren einen in dünnen Schichten schwach gelb gefärbten Rückstand, der zur völligen Austrocknung mit Aether gemischt über konz. Schwefelsäure im Vakuum stehen gelassen wurde. Die poröse Masse gab nach dem Zerreiben ein hellgelb gefärbtes Pulver, das leicht Wasser anzog, und sich in diesem, Alkohol, Aether-Alkohol, Essigäther und wasserhaltigem Aether, nicht in Benzol, Chloroform und Petroläther löste. Eine wässrige Lösung wurde durch Natriumchlorid, bis auf eine geringe Trübung, nicht gefällt. Der Geschmack derselben war nur wenig bitter. Die Reaktionen waren mit denen des Tannin ziemlich übereinstimmend.

Es gaben:

1. Eisenoxydhaltiges Eisenoxydulsalz eine intensiv blaue Färbung resp. schwarzblaue Fällung, welche bei Zusatz von Natriumkarbonat [in Violetrot überging.
2. Silbersalze wurden alsbald reduziert, alkalische Kupferlösung bei gelindem Erwärmen.
3. Ammoniak und Alkalihydroxyd riefen in den wässrigen Lösungen bei Berührung mit der Luft eine gelbe, bald ins Rotbraune übergehende Färbung hervor,

1) Archiv f. Pharmazie 1891, pag. 141.

4. Barytwasser, einen blaugrünen Niederschlag,
5. Kalkwasser einen blauen.
6. Eine 1%ige Lösung gab mit Kaliumbichromat und Kalkwasser versetzt, einen blauen, im durchscheinenden Lichte blaugrünen Niederschlag, der auf Zusatz von mehr Kalkwasser in Blaugrau überging.
7. Bleiacetat, Leim, Eiweiss und Alkaloide riefen mehr oder minder starke kaum gefärbte Niederschläge hervor.

Der Schmelzpunkt der über Schwefelsäure getrockneten Substanz war kein scharfer, schon bei 95° machte sich die Einwirkung der Wärme bemerkbar, zwischen 110° und 115° trat Schmelzen unter lebhaftem Schäumen ein; bei weiterem Erhitzen bis 200° allmählich dunkelbraune Färbung. Dasselbe Resultat erhielt ich mit einem reinen Tannin, abweichend von den Litteraturangaben. Da beim Trocknen der Gerbsäure bei 100° eine Braunfärbung sich bemerkbar machte, so wurde allein im Schmiedeberg-Meyer'schen Apparat getrocknet. Derselbe besteht im Prinzip aus einer einseitig geschlossenen, von heissem Wasser umgebenen Glasröhre, in welche die zu trocknende Substanz hineingebracht wird. Auf das offene Ende jener passt luftdicht aufgeschliffen, eine kugelförmige, mit P₂O₅ gefüllte Vorlage, welche ein Hahnenrohr trägt, durch welches die Luft aus dem Apparat zum grössten Teil entfernt werden kann, sodass das Trocknen einer Substanz unter Ausschluss des Atmosphärsauerstoffes bei gesteigerter Temperatur und Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels stattfindet.

Die so bei 100° getrocknete Substanz ergab, mit Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannt, folgende Zahlen:

	I.	0,1836 g Substanz	=	0,3483 g CO ₂	u.	0,0770 g H ₂ O
	II.	0,1456 „ „	=	0,2751 „ „	„	0,0594 „ „
	III.	0,2014 „ „	=	0,3834 „ „	„	0,0805 „ „
	IV.	0,1488 „ „	=	0,2826 „ „	„	0,0637 „ „
	I.			II.		III.
C	51,74 %			51,53 %		51,92 %
H	4,66 „			4,53 „		4,44 „
						IV.
						51,79 %
						4,76 „
						Mittel.
						51,75 %
						4,60 „

Beim Vergleich dieser im Mittel gefundenen Zahlen mit denen des Tannin, nämlich 52,2% C und 3,1% H, zeigt zwar der Kohlenstoffgehalt eine bedeutende Annäherung an den für Tannin giltigen Wert der Wasserstoffgehalt jedoch weicht von dem des Galläpfelgerbstoffes so erheblich ab, dass dieses Plus nicht mehr durch die wasseranziehenden Eigenschaften dieser Gerbsäure erklärt werden kann.

Im folgenden sei der in Aether lösliche Körper mit „amorphes Hamamelitannin“, der durch Aether fällbare aber mit „Glykosidgerbstoff“ bezeichnet. Diese Benennungen stützen sich auf die weiter unten angegebenen Untersuchungsergebnisse.

Von den drei Aetherfällungen, die, wie die Elementaranalyse bewies, aus demselben Glykosidgerbstoff bestanden, hinterliessen die beiden ersten nach dem Verbrennen einen bleihaltigen Rückstand, während die dritte aschefrei war; sie allein wurde zur Untersuchung verwendet. Ich löste dieselbe in wenig absolutem Alkohol und fällte nochmals mit Aether; die überstehende Lösung, in der der Glykosidgerbstoff in geringem Masse gelöst war, wurde abgossen und der Niederschlag unter den bereits angegebenen Kautelen getrocknet. Zerrieben bildete derselbe ein rotbraunes Pulver, das in heissem Wasser klar löslich war; beim Erkalten trübte sich jedoch die Lösung; Alkohol löste ziemlich leicht. Die wässrige Lösung besass einen stark adstringierenden und bitteren Geschmack; Kochsalz fällte aus derselben hellbraune Flocken.

1. Ferrichlorid gab in geringer Menge zugesetzt, eine im durchscheinenden Lichte schwarzbraune, im auffallenden bläulichschwarze Färbung, in grösserer Menge eine flockige, bläulich schwarzgraue Fällung.
2. Barytwasser verursachte einen grünen Niederschlag, während Bleiacetat, Leim, Alkaloidsalze rötliche Fällungen hervorriefen.

Die im Schmiedeberg-Meyer'schen Apparat bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknete, und im Sauerstoffstrome verbrannte Substanz ergab:

I. 0,1646 g Substanz	= 0,3270 g CO ₂ u.	0,0880 g H ₂ O	
II. 0,1317 " "	= 0,2610 " " "	0,0698 " "	
III. 0,1337 " "	= 0,2666 " " "	0,0685 " "	
I.	II.	III.	Mittel.
C 54,18 %	54,05 %	54,38 %	54,20 %
H 5,99 "	5,89 "	5,69 "	5,86 "

In Kürze sei hier noch ein Versuch erwähnt, das amorphe Hamamelitannin aus Extrakt (G) direkt zu gewinnen. Aus der klar filtrierten wässrigen Lösung des letzteren wurde der Glykosidgerbstoff durch Chlornatrium gefällt, die gerbstoffhaltige Kochsalzlösung mit Essigäther ausgeschüttelt und aus diesem durch Versetzen mit Benzol das amorphe Hamamelitannin gefällt. Dasselbe war nach dem Trocknen rötlich gefärbt und zeigte die für jenes angegebenen Reaktionen.

Die bei 100° im Schmiedeberg-Meyer'schen Apparat getrocknete Substanz ergab im Sauerstoffstrom mit PbCrO₄ verbrannt:

I. 0,1990 g Substanz	= 0,3798 g CO ₂ u.	0,0789 g H ₂ O	
II. 0,1946 " "	= 0,3722 " " "	0,0809 " "	
I.	II.	Mittel.	
C 52,05 %	52,16 %	52,10 %	
H 4,40 "	4,62 "	4,51 "	

Der für Kohlenstoff erhaltene Wert lässt erkennen, dass das amorphe Hamamelitannin mit geringen Mengen des kohlenstoffreicheren Glykosidgerbstoffes verunreinigt war, worauf auch die rötliche Farbe der Gerbsäure hindeutete. Zahlreich angestellte Versuche bestätigten, dass der braungefärbte Glykosidgerbstoff hartnäckig dem Hamamelitannin anhaftete und nur in dem Falle eine gründliche Reinigung zu bewerkstelligen war, wenn das Hamamelitannin in Krystallform erhalten werden konnte.

Präformierte Gallussäure.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Rinde der *Hamamelis virginica* L. präformierte Gallussäure enthalte, wurden zunächst nach Husemann und Hilger¹⁾ 250,0 g der Hamamelisrinde mit Petroläther extrahiert und die so entfettete Droge durch vierzehntägiges Ausziehen mit Aether erschöpft. Der Aether wurde abdestilliert und der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen. Aus dieser Lösung wurde die Gerbsäure mit Leim gefällt. Die sich schwierig gestaltende Filtration wurde durch vorheriges Schütteln der Flüssigkeit mit Talkum und Absetzenlassen erleichtert und aus dem eingengten Filtrat durch Aetherausschüttelung eine kleine Menge wenig gefärbter Krystallnadeln erhalten, in welchen die angestellten Reaktionen leicht Gallussäure erkennen liessen.

Die Spaltung des amorphen Hamamelitannins.

a) Durch verdünnte Schwefelsäure.

Da unter den Spaltungsprodukten Zucker gefunden werden konnte, dessen Anwesenheit für die Glykosidnatur der Gerbsäure gesprochen hätte, so wurde zur Gewinnung eines einwandfreien Resultates nur eine Gerbsäure zur Spaltung verwendet, deren Provenienz die Anwesenheit freien, chemisch mit ihr nicht verbundenen Zuckers möglichst ausschloss. Es wurden daher 10,0 g einer nur durch Aetherextraktion aus der Rinde gewonnenen Gerbsäure mit 4,0 g konz. Schwefelsäure und 80,0 g Wasser am Rückflusskühler solange gekocht (ca. 6 Stunden), bis Leim und Eiweiss in dem Reaktionsgemisch nach Abstumpfen der Schwefelsäure keine bemerkenswerten Fällungen mehr hervorriefen. Dasselbe hatte eine dunkelrote Farbe angenommen, und gleichzeitig machte sich neben einer Ausscheidung harzartiger, dunkelbrauner Massen jener bereits beobachtete durchdringende, nicht eben angenehme Geruch in hohem Mafse bemerkbar. Der Schwefelsäureüberschuss der

¹⁾ Pflanzenstoffe, 2. Aufl., I. Bd., pag. 458.

abfiltrierten Flüssigkeit wurde durch Eintragen von Baryumkarbonat neutralisiert und das etwas eingeeengte Filtrat mit Aether solange ausgeschüttelt, als dieser noch etwas aufnahm. Der Destillationsrückstand der vereinigten entwässerten Aetherausschüttelungen betrug 5,3 g, also 53% der angewendeten Gerbsäure. Derselbe war stark gefärbt und deutlich krystallinisch. Die wässrige Lösung wurde mit Bleiacetat fraktioniert gefällt, die erste Fällung verworfen, die zweite mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat von H₂S befreit, eingeeengt, mit Tierkohle gekocht und heiss filtriert. Hierdurch wurden die färbenden, hartnäckig anhaftenden Zersetzungsprodukte grösstenteils beseitigt und aus der Lösung durch Auskrystallisieren ein Körper in Form seidglänzender, feiner weisser Nadeln erhalten; in heissem Wasser reichlich löslich schied er sich aus der erkalteten Lösung krystallinisch wieder aus, hierbei die ausgesprochene Neigung zeigend, übersättigte Lösungen zu bilden; Aether und Alkohol lösten ihn leicht auf. Das Ergebnis der angestellten Reaktionen war folgendes:

1. Gold- und Silbersalze wurden reduziert.
2. Oxydfreie Eisenoxydulsalzlösung gab keine Reaktion, oxydhaltige dagegen verursachte blauschwarze Färbungen bezw. Fällungen.
3. Cyankalium rief Rotfärbung hervor, die bei ruhigem Stehen der Lösung verschwand, beim Schütteln derselben wieder hervortrat. (Joung-Sydney'sche Reaktion.)
4. Bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure Ausscheidung brauner Nadeln, die bei Berührung mit Barytwasser eine indigoblaue Färbung annahmen. (Rufigallussäure.)
5. Mit Kalkwasser entstand ein blauer Niederschlag.
6. Leim fällte die wässrige Lösung des Körpers nicht.
7. Bei Zusatz von vanadinsaurem Ammon zu einer warmen wässrigen Auflösung entstand eine schwarzblaue Färbung, die mit etwas konzentrierter Schwefelsäure versetzt, eine sehr beständige rotviolette Farbe annahm.
8. Eine mit Natriumkarbonat versetzte Lösung färbte sich zunächst rötlich braun, um dann beim Schütteln eine sattgrüne, beständige Färbung anzunehmen.
9. Eine mit Kalilauge versetzte Lösung wurde bei Berührung mit der Luft dunkelbraun; wurde diese Lösung mit Bleiacetat gefällt, so entstand ein prachtvoll rot gefärbter Niederschlag.¹⁾ (Reaktion der Tannoxylsäure.)

Erhitzen des Körpers auf 200° brachte anscheinend keine Veränderung desselben hervor; oberhalb dieser Temperatur bräunte er sich

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 53, pag. 370 und Archiv f. Pharmazie 1896, pag. 537.

allmählich, um bei 238°—245° unter lebhafter Gasentwicklung zu schmelzen.

Der lufttrockene Körper verlor bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

	I. 0,8898 g Substanz	0,0851 g H ₂ O	
	II. 1,7512 „	„	0,1673 „
	Gefunden:		Berechnet auf:
I.	II.		(C ₇ H ₆ O ₅ + H ₂ O)
9,56 % H ₂ O	9,55 % H ₂ O		9,58 % H ₂ O.

Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz, im Sauerstoffstrom mit Bleichromat, ergab:

	I. 0,1822 g Substanz	0,3300 g CO ₂	u.	0,0623 g H ₂ O
	II. 0,2220 „	„	„	0,0701 „
	I.	II.	Mittel.	Berechnet auf: (C ₇ H ₆ O ₅)
C	49,40 %	49,57 %	49,48 %	49,41 %
H	3,80 „	3,51 „	3,65 „	3,52 „

Wurden einige Gramme der Substanz im Kohlensäurestrom auf eine konstante Temperatur von 212°—215° erhitzt, so setzten sich an den kälteren Stellen der Gefässwandung zunächst ein eisblumenartiges Sublimat, schliesslich rein weisse Krystallfitter an, welche scharf bei 131° schmolzen und auch im übrigen die Reaktionen des Pyrogallol gaben.

Durch Aetherausschüttelung des Reaktionsgemisches erhaltene Körper dürfte somit hinlänglich als Gallussäure charakterisiert sein. Die Ausbeute an Rohgallussäure liess sich bei einem zweiten Spaltungsversuch sogar auf 81% erhöhen, wobei nach dem Abstumpfen der Schwefelsäure sogleich mit Blei gefällt und nach dem Zersetzen der Fällung mit Schwefelwasserstoff schliesslich als Abdampfrückstand des vom Schwefelblei befreiten Filtrates die Rohgallussäure erhalten wurde. Diese Ausbeute erscheint um so grösser, als beim Kochen der Gerbsäure mit verdünnten Mineralsäuren offenbar noch tiefer gehende Zersetzungen teilweise eintreten, kenntlich an der Abscheidung brauner harziger Massen, wodurch ein Teil der Gallussäure verloren geht. Bei obiger Spaltung betrug das Trockengewicht jener braunen Zersetzungsprodukte: 0,7 g, während 10,0 g Gerbsäure angewendet worden waren, also 7%.

b) Spaltung durch Salzsäure in absolut-alkoholischer Lösung.

Um jene Zersetzungen ev. zu umgehen und die abgespaltene Gallussäure in Form ihres Aethylesters zu gewinnen, wurden 10,0 amorphes Hamamelitannin in 50 cem absolutem Alkohol gelöst und so lange trockenes Salzsäuregas eingeleitet, bis dieses nicht mehr absorbiert wurde. Das Gemisch erhielt ich sechs Stunden lang am Rückfluss-

kühler im Sieden. Dasselbe hatte nach Ablauf dieser Zeit sich ponceaurot gefärbt, war trübe geworden und besass ebenfalls jenen bei den vorhergehenden Spaltungen beobachteten Zersetzungseruch. Bis auf Sirupkonsistenz eingeeengt, mit reinem Baryumkarbonat gemischt und zur Trockene gebracht, erhielt ich eine rotbraune Masse, die nach dem Zerreiben mit absolutem Aether im Soxhletapparat ausgezogen wurde. Nach dem Abdestillieren verblieb ein stark gefärbter Rückstand im Gewicht von 6,45 g, welcher einige Zeit auf 150° erhitzt wurde. Ich löste sodann in Wasser und suchte die färbenden Verunreinigungen durch öfteres Behandeln mit Tierkohle und Umkrystallisieren zu entfernen. Ganz farblos liessen sich die resultierenden durchsichtigen, nadelartigen Krystalle jedoch nicht erhalten, vielmehr besaßen sie eine geringe Gelbfärbung. Trotzdem lieferten sie bei der Analyse noch brauchbare Resultate, wie auch der Schmelzpunkt genau bei 150° liegend gefunden wurde. Die von mir befolgte Darstellungsweise lehnte sich eng an die von Zwenger und Ernst¹⁾, sowie an die von Schiff²⁾ für Gallussäureäthylester angegebenen an.

In seiner Reaktion mit jenen übereinstimmend, gab derselbe beim Versetzen seiner wässerigen Lösung mit etwas Natriumkarbonat und Erwärmen dieses Gemisches eine hellgelbe Abscheidung, die durch die angestellten Reaktionen sich als Ellagsäure erwies. Durch Destillation einer Probe der Substanz mit verdünnter Natronlauge aus einem sehr kleinen Kölbchen erhielt ich nachweisbare Mengen Aethylalkohol. Im Vakuum über Schwefelsäure verlor der Körper den grössten Teil seines Krystallwassers.

0,6234 g der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° getrocknet
0,1160 g H₂O.

Gefunden:	Berechnet auf: [C ₉ H ₁₀ O ₅ + 2½ H ₂ O]
18,61 % H ₂ O	18,50 %

0,1630 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben im Sauerstoffstrom
mit Bleichromat verbrannt:

0,3245 g CO₂ und 0,0712 g H₂O.

Gefunden:	Berechnet auf: [C ₉ H ₁₀ O ₅]
C 54,29 %	54,54 %
H 4,85 „	5,05 „

Sonach lag wirklich Gallussäureäthylester vor, der sich in diesem Falle nach voraufgegangener Hydrolyse der Gerbsäure gebildet hatte.

¹⁾ Annalen d. Chem. 159, pag. 27.

²⁾ Ibidem 163, pag. 216.

c) Spaltung durch Schimmelpilze.

Wurde eine wässrige Auflösung der Gerbsäure eine Zeit lang der Einwirkung von Schimmelpilzen überlassen und das Gemisch sodann mit Aether ausgeschüttelt, so resultierte aus demselben nach dem Abdestillieren ein krystallinischer Körper, in dem sich unschwer Gallussäure nachweisen liess.

Der Nachweis weiterer Spaltungsprodukte.

Da in dem Reaktionsgemisch nach der Entfernung der Gallussäure auch der Nachweis etwa vorhandenen Zuckers versucht werden musste, so wurde jenes mit Bleiacetat versetzt, das Filtrat entbleit, eingeeengt und nochmals mit jenem Reagens in Wechselwirkung gebracht, wodurch die letzten Reste der durch Blei fällbaren Substanzen beseitigt wurden. Nach Entfernung des überschüssig zugesetzten Bleiacetats brachte Ferrichlorid in der eingeeengten Flüssigkeit nur eine Braunfärbung hervor, Nylander's Reagens, sowie alkalische Kupferlösung wurden durch sie beim Erwärmen stark reduziert. Die Zuckerproben nach Molisch und Fischer, sowie die Gärungsprobe fielen negativ aus, auch erwies sich die entfärbte und auf ein kleines Volumen gebrachte Flüssigkeit als völlig optisch inaktiv. Der Ausfall gerade dieser letzteren Proben dürfte als beweisend genug für die Abwesenheit von Zucker in dem Reaktionsgemisch angesehen werden; es ist somit das amorphe Hamamelitannin nicht glykosidischer Natur. Der positive Ausfall der Reaktionen mit alkalischer Kupferlösung, sowie mit Nylander's Reagens beweist nur, dass beim Spalten der Gerbsäure infolge unkontrollierbarertieferegehender Zersetzungen derselben Produkte entstehen, welche stark reduzierend wirken. Die Richtigkeit dieser Erkenntnis wurde durch zahlreiche Spaltungsversuche dargethan, die alle dasselbe Resultat ergaben. So wurde unter anderen auch eine quantitative Bestimmung mit Fehling'scher Lösung ausgeführt, deren Resultat, auf Glukose berechnet, 32% derselben ergeben hätte. Die auf die Isolierung dieser höchstwahrscheinlich phenolartigen Zersetzungsprodukte abzielenden Versuche waren ergebnislos.

Das Ergebnis der auf verschiedenen Wegen ausgeführten Spaltungsversuche des amorphen Hamamelitannins, welche nur zu einem chemisch genau zu charakterisierenden Individuum, der Gallussäure, geführt hatten, kennzeichnete jene als Abkömmling der letzteren. Dieselbe jedoch auf Grund der für Gallussäure erhaltenen hohen Prozentzahl mit Tannin oder Digallussäure für identisch zu halten, erschien durch die bei der Elementaranalyse für Wasserstoff gefundenen Werte nicht angänglich; diese sind ungefähr um 1% höher, als die für jene geforderten, während die des Kohlenstoffes annähernd übereinstimmen.

Die Spaltung des Glykosidgerbstoffes.

Der durch Ausziehen der entfetteten Rinde mit Aether, Alkohol und nachherige Aetherfällung erhaltene braungefärbte Gerbstoff wurde in derselben Weise wie das amorphe Hamamelitannin durch sechsständiges Kochen am Rückflusskühler mit zweiprozentiger Schwefelsäure gespalten. Hierbei hatten sich sehr bedeutende Quantitäten harzähnlicher, braunroter Zersetzungsprodukte in Form kompakter Massen ausgeschieden. Durch Ausschütteln der von diesen abfiltrierten Flüssigkeit liessen sich ca. 16% eines krystallinischen Spaltungsproduktes erhalten. Bei der qualitativen Untersuchung wurde dasselbe als Gallussäure erkannt, womit folgende Daten im Einklang standen.

0,3084 g lufttrockene Substanz bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren 0,0289 g H₂O.

Gefunden:	Berechnet auf: C ₇ H ₆ O ₅ + H ₂ O
9,37 %	9,58 %

0,2167 g der bei 100° getrockneten Substanz im O-Strome mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0,3917 g CO₂ und 0,0718 g H₂O.

Gefunden:	Berechnet auf: C ₇ H ₆ O ₅
C 49,29 %	49,41 %
H 3,68 „	3,52 „

Bei der vorher in angegebener Weise ausgeführten Zuckeruntersuchung zeigte die fragliche Flüssigkeit mit alkalischer Wismut- und Kupferlösung starke Reduktionserscheinungen, gab die Reaktion auf Kohlehydrate von Molisch und lenkte, durch Tierkohle vorher entfärbt, die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab.

Nach diesem Resultat zu schliessen, dürfte dieser Gerbstoff ebenfalls als Abkömmling der Gallussäure aufgefasst werden können; der als Spaltungsprodukt nachgewiesene Zucker spricht für dessen Glykosidnatur.

Das Phlobaphen.

Durch Lösen des mit Wasser ausgewaschenen Phlobaphens in Alkohol und Eindampfen der filtrierten Lösung wurde dasselbe in Gestalt dunkelbrauner Massen erhalten, die bei 100° getrocknet mit Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannt, folgende Daten lieferten:

I. 0,1935 g Substanz = 0,4062 g CO ₂ u. 0,0858 g H ₂ O		
II. 0,2228 „ „ = 0,4703 „ „ „ 0,0970 „ „		
I.	II.	Mittel.
C 57,25 %	57,57 %	57,41 %
H 4,93 „	4,84 „	4,88 „

Beim Spalten der Substanz durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurden neben sehr ansehnlichen Massen harziger Zersetzungs-

produkte, ebenfalls geringe Mengen eines krystallinischen, durch die angestellten Reaktionen sich als Gallussäure kennzeichnenden Körpers erhalten. Es lag somit auch hier ein Gallussäurederivat vor.

Acetylierungsversuch des amorphen Hamamelitannins.

Zur Bestimmung der im Molekül des amorphen Hamamelitannins enthaltenen Hydroxylgruppen, wurde ihre Acetylverbindung darzustellen versucht. Nach den Angaben von Schiff¹⁾, welche sich auf die Acetylierung der Digallussäure, sowie auf die des Tannins beziehen, stellte ich zunächst aus reinem Handelstannin dessen Pentacetylprodukt her, das sich in seinen äusseren Eigenschaften sowohl, als auch durch die elementaranalytisch gefundenen Werte, deren Mittel 54,06 % Kohlenstoff und 4,03 % Wasserstoff betragen, als identisch mit dem Pentacetyltannin Schiffs erwies. Auch das amorphe Hamamelitannin löste sich leicht nach dem Anfeuchten mit Eisessig in Essigsäureanhydrid, schon bei gelindem Erwärmen; nach dreistündigem Kochen dieser Lösung in einer Druckflasche gaben Proben des Reaktionsgemisches keine Eisenreaktion, die Einführung von Acetyl war also eine vollständige. Beim Eingiessen in kaltes Wasser wurde das Acetylprodukt in Gestalt einer sehr weichen, rötlichen Masse erhalten, welche mit immer neuem Wasser durchgeknetet, sehr viel langsamer als die entsprechende Tanninverbindung fest wurde und sich dann zerreiben liess. Beim Auswaschen des rosa gefärbten Pulvers liess sich nach kurzer Zeit das Auftreten der Eisenreaktion bemerken, eine Reinigung durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol scheiterte an der leichten Löslichkeit des Körpers in diesem; nach einiger Zeit schieden sich aus dieser Lösung geringe Mengen brauner Tropfen ab. Dieses Verhalten wich gänzlich von dem des Pentacetyltannin ab, das sich bei weitem nicht so leicht in Weingeist löst und aus diesen Lösungen in undeutlich krystallinischen Flocken ausscheidet; es machte vielmehr das Acetylprodukt des amorphen Hamamelitannins den Eindruck eines nicht einheitlichen Körpers. Dies sowohl, als auch die Unmöglichkeit, ohne Zersetzung der Verbindung das Auswaschen der Essigsäure bewerkstelligen zu können, machte jene für die Bestimmung der Acetylgruppen ungeeignet.

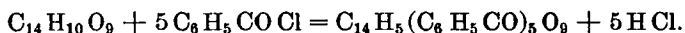
Die Benzoylierung:

a. des Tannins.

Weniger leicht zersetzlich sind im allgemeinen Benzoylverbindungen, die Darstellung einer solchen aus amorphem Hamamelitannin war daher

1) Annalen d. Chem. 170, pag. 65 und 73.

nicht ohne Aussicht auf Erfolg. Nachdem Skraup¹⁾ nachgewiesen, dass die Einführung einer grösseren Anzahl von Benzoylgruppen, in einzelnen Fällen die vollständige Benzoylierung bei zahlreichen Alkoholen, Phenolen und Zuckerarten gelingt, bot sich in der von E. Baumann²⁾ angegebenen Benzoylierungsmethode ein bequemer Weg, diese auf das amorphe Hamamelitannin anzuwenden, zumal über Benzoylierungen von Gallussäure³⁾ und ihren Abkömmlingen⁴⁾ in der Litteratur verschiedentlich Notizen sich finden. Wiederum wurde vorerst die betreffende Verbindung des Tannins dargestellt. Da jedoch genaueres über Benzoyltannin nicht bekannt ist, so war zu beweisen, dass das nach der Baumannschen Methode erhaltene Produkt wirklich Benzoyltannin ist, die Umsetzung also im Sinne folgender Gleichung vor sich geht:



Die Möglichkeit, dass bei der ziemlich energisch verlaufenden Reaktion das leicht zersetzliche Gerbsäuremolekül eine tiefer gehende Zersetzung erleiden könnte, war immerhin nicht von der Hand zu weisen. So wurde z. B. aus der schweren Angreifbarkeit des Benzoyltannins durch verdünnte Natronlauge von Böttinger auf das Nichtmehrvorhandensein der Karboxylgruppe des Tannins in jenem geschlossen und war der Nachweis derselben daher nicht ohne Bedeutung für die Entscheidung obiger Frage.

Nach einigen Benzoylierungsversuchen erwies es sich als das zweckmässigste, das Tannin in einem geringen Ueberschuss zehnprozentiger Natronlauge rasch zu lösen und dann auf einmal soviel Benzoylchlorid zuzusetzen, dass dieses sich ebenfalls im Ueberschuss befand, die gesamte Reaktionsmasse aber eine entschieden alkalische Reaktion behielt. Nach dem Zusetzen des Benzoylchlorids wurde unter Köhlen gut umgeschüttelt. Nach beendeter Reaktion hatte sich eine weisse, weiche Masse, das Benzoyltannin, am Boden des Gefässes abgesetzt. Dasselbe wurde schnell mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen und unter Wasser solange liegen gelassen, bis es erhärtet war und sich zerreiben liess. Mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, wurde es sodann in möglichst geringen Mengen Aceton gelöst und mit Alkohol aus dieser Lösung gefällt. Nach mehrmaligem Fällen stellte das Benzoyltannin ein fast weisses Pulver dar, das auch nach dem von

1) Sitzungsberichte der k. k. Akademie der Wissenschaften, Wien, Naturwissensch. Klasse 98 II b, Mai 1889, pag. 438.

2) Berichte der deutsch. chem. Ges. 19, pag. 3220.

3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 163, pag. 212.

4) Ann. d. Chem. u. Pharm. 202, pag. 277 u. Ber. d. deutsch. chem. Ges. v. 1889, pag. 2706.

Kueny¹⁾ bei der Krystallisation benzoylierter Kohlehydrate angewendeten Verfahren: Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenem Glasrohr, nicht krystallinisch erhalten werden konnte. In Wasser, kaltem Alkohol, sowie Petroläther war das Benzoyltannin fast unlöslich, in heissem Weingeist löste es sich nur wenig, um beim Erkalten der Lösung sich in Form einer weissen Trübung auszuscheiden; löslich war es in Aceton, Chloroform, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Phenol, Benzol, heissem Xylol. Aus der Benzollösung fällte Alkohol zunächst in Form einer Emulsion, aus der sich allmählich die Verbindung in Form brauner Tropfen abschied. Verdünnte Natronlauge wirkte nur wenig auf Benzoyltannin ein, und erst nach mehrstündigem Stehen machte sich eine schwache Färbung der Natronlauge bemerkbar, durch kochende 10%ige Natronlauge trat nach kurzer Zeit Verseifung ein, die aber auch nach längerer Zeit der Einwirkung nicht vollendet war. Verdünnte Säuren waren auch bei Siedehitze anscheinend ohne Einfluss, nach länger fortgesetztem Kochen mit nicht allzuverdünnter Schwefelsäure liess sich eine Spaltung erkennen, und als Spaltungsprodukte Gallussäure und Benzoësäure nachweisen. Konzentrierte Schwefelsäure löste schon in der Kälte, besser beim Erwärmen, die Lösung war olivgrün; durch Eingiessen in Wasser schied sich das Benzoyltannin in weisslichen Flocken scheinbar unverändert wieder ab, dennoch hatte eine partielle Verseifung bereits stattgefunden, kenntlich an dem krystallinischen Rückstand der Aetherausschüttelung, in welchem sich Benzoësäure leicht erkennen liess; stärkeres Erhitzen der Schwefelsäurelösung färbte diese unter Abscheidung schwarzer Massen tief dunkel. Bei Einwirkung konz. Salpetersäure in der Hitze färbte sich letztere braun, während das Benzoylprodukt in eine braune geschmolzene Masse sich verwandelte, die auch nach zehn Minuten langer Einwirkung der Säure sich nicht vollständig löste.

Der Schmelzpunkt des Benzoyltannins war kein scharfer; die Einwirkung der Hitze machte sich schon bei 135° durch Zusammen-sintern der Substanz bemerkbar, bei 155° wurde diese weich und war bei 165° durchsichtig zähflüssig; als brauner Tropfen an der Wandung des Schmelzröhrchens haftend. Weiteres Erhitzen bis 200° bewirkte keine Veränderung.

Eine Eisenreaktion gab das Benzoyltannin nicht, die Benzoylierung war daher als vollständig durchgeführt zu betrachten.

Den Körper aber als Benzoyltannin anzusprechen war dann erst zulässig, wenn nachgewiesen werden konnte, dass in demselben die Gesamtkonstitution des Tannin unverändert erhalten, und dass trotz

1) Zeitschr. für physiolog. Chemie 14, 1890, pag. 337.

Fehlens saurer Eigenschaften, die Karboxylgruppe des Tannins noch vorhanden war. Zu ihrem Nachweise und der gleichzeitigen Bestimmung ihrer Anzahl erwies sich die Fuchs'sche¹⁾ Methode nicht als geeignet, ebenso war der Versuch, einen Aethylester zu erhalten, ohne Ergebnis. Ich versuchte sodann den Körper zu spalten, der Nachweis von Gallussäure in entsprechender Menge war dann auch gleichzeitig derjenige der Karboxylgruppe. Durch achtstündiges Kochen des Benzoylproduktes mit 2, 3 und 4% Schwefelsäure am Rückflusskühler liess sich fast keine Einwirkung hervorbringen, während 6 und 12% Säure nur in geringem Masse eine Spaltung bewirkt hatten. Durch Einwirkung von konz. Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr wurde die Spaltung jedoch leicht bewirkt. Nach sechsstündigem Erhitzen auf 150° bestand der Rohrinhalt aus einer kohligen mit feinen Nadeln durchsetzten Masse und einer rotbraunen Flüssigkeit. Das Reaktionsgemisch wurde mit heissem Wasser sodann aufgenommen, von dem unlöslichen kohligen Rückstand abfiltriert und das Filtrat im Dampfströme solange destilliert, bis im Destillat die flockige Abscheidung von Benzoësäure nicht mehr zu bemerken war. Die Aetherausschüttelung des Destillationsrückstandes gab nach dem Verdunsten des Aethers eine Menge gefärbter Krystalle, die, wie bei Gallussäure angegeben, gereinigt und schliesslich als seidenartige Nadeln erhalten wurden, die sich leicht als Gallussäure identifizieren liessen.

Ein weiterer Beweis dafür, dass die Konstitution des Tannins in dem vorliegenden Benzoylprodukt desselben gewahrt geblieben, lag auch in der optischen Aktivität der Lösung desselben in Aceton, welche die Ebene des polarisierten Lichtstrahles nach rechts dreht. Eine Prüfung auf Chlor ergab die Abwesenheit desselben; Substitution durch dieses infolge weitergehender, unkontrollierbarer Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Tannin, war also nicht erfolgt.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab mit Bleichromat und Kaliumbichromat gemischt, im O-Ströme mit Bleichromat verbrannt:

I. 0,1477 g Substanz 0,3823 g CO₂ u. 0,0485 g H₂O

II. 0,1240 „ „ 0,3203 „ „ „ 0,0419 „ „

Gefunden:

Berechnet für:

		C ₆ H ₂ O ₈ (C ₆ H ₅ CO) ₈ COO — C ₆ H ₂ O ₂ (C ₆ H ₅ CO) ₂ COOH	
C	70,59 %	70,45 %	69,83 %
H	3,65 „	3,75 „	3,56 „

Die gefundenen Daten zeigten eine ziemliche Annäherung an die von der Theorie für das Pentabenzoyltannin verlangten Zahlen, zumal

1) Monatshefte der Chemie 1888, pag. 1132.

in Betracht zu ziehen ist, dass das Tannin als amorpher Körper bis jetzt nicht absolut rein herzustellen ist, das verwendete Tannin also auch keinen Anspruch auf absolute Reinheit hatte.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen¹⁾ Gefrierpunktsbestimmungsmethode ergab:

Lösungsmittel		Erniedrigung des Gefrierpunktes	Molekulargewicht	
Phenol	Benzoyltannin		Gefunden	Berechnet
12,4490 g	0,3807 g	0,27°	849	842
12,4490 g	0,4864 g	0,38°	771,15	—

Soweit, wie es sich bei dem hohen Molekulargewicht der Verbindung erwarten liess, stimmten die gefundenen Zahlen annähernd mit der für die Formel $C_{14}H_5O_9$ (C_6H_5CO)₅ berechneten überein. Die schwere Angreifbarkeit des Benzoyltannins durch verdünnte Säuren oder ätzende Alkalien dürfte sich erklären aus der Orthostellung, welche zwei Benzoylgruppen an dem einen Benzolkern des Tanninmoleküls zu der Bindungsstelle einnehmen, durch welche der andere Benzolkern esterartig mit jenem verbunden ist.

Das Ergebnis dieser Untersuchung dürfte daher zu der Folgerung berechtigen, dass bei der Benzoylierung des Tannins nach Baumann in sämtliche Hydroxyle Benzoylgruppen eintraten, im übrigen aber die Konstitution des Tannins gewahrt geblieben ist.

Die Benzoylierung:

b) des amorphen Hamamelitannins.

Ich versuchte nun in ebenderselben Weise die Benzoylierung des amorphen Hamamelitannins. Das nach beendeter Reaktion erhaltene Produkt war eine rötliche, weiche Masse, welche bei Behandlung mit Wasser weit schwieriger fest wurde, als das Benzoyltannin. Die vollständige Benzoylierung wurde durch das Fehlen der Eisenreaktion bewiesen. Ausser der etwas grösseren Löslichkeit in Alkohol zeigte der erhaltene Körper allen übrigen Lösungsmitteln und Agentien gegenüber das gleiche Verhalten wie Benzoyltannin. Der Schmelzpunkt der dreimal durch Fällen aus Acetonlösung mit Alkohol erhaltenen Substanz war ebenfalls nicht genau bestimmbar. Dieselbe sinterte bei 120° zusammen und schmolz bei 145°—146° zu einem braunen, zähen Tropfen

¹⁾ Annalen der Chemie und Physik 6, VIII, 1886, pag. 317.

zusammen, der bei weiterem Erhitzen allmählich dünnflüssiger wurde, ca. bei 163°; bis 200° waren keine Veränderungen weiter bemerkbar, oberhalb 200° bräunte sich die Substanz und zeigte durch Gasentwicklung die beginnende Zersetzung an. Durch Spalten mit Salzsäure wurde ebenfalls neben Benzoësäure Gallussäure erhalten.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab mit Bleichromat und Kaliumbichromat gemengt und im O-Strome mit Bleichromat verbrannt:

I.	0,1506 g Substanz	=	0,3775 g CO ₂	u.	0,0543 g H ₂ O
II.	0,1446 „	„	= 0,3632 „	„	0,0533 „
III.	0,1584 „	„	= 0,3982 „	„	0,0559 „

Gefunden:				Berechnet für Benzoyltannin:	
I.	II.	III.	Mittel.	(C ₄₀ H ₈₀ O ₁₄)	
C 68,36 %	68,50 %	68,56 %	68,48 %	69,83 %	
H 4,00 „	4,09 „	3,92 „	4,00 „	3,56 „	

Eine Lösung dieses Benzoylproduktes in Aceton drehte die Ebene des polarisierten Lichtes ebenfalls nach rechts. Auch in gereinigtem Zustande war die Benzoylverbindung rötlich gefärbt, ein Moment, das ebenfalls für die noch nicht gänzliche Reinheit des amorphen Hamamelitannins sprach und das die Ergebnisse der Elementaranalyse sicherlich beeinflusste.

Das Hamamelitannin.

(Die krystallisierte Hamamelisgerbsäure.)

Das Vorhandensein reichlicher Mengen eines krystallisierbaren Stoffes beobachtete ich zum ersten Male, als ich aus dem Aetherextrakt (K) durch fraktionierte Bleiacetatfällung den Gerbstoff zu reinigen versuchte. Zu diesem Behufe war die weingeistige Lösung jenes Extraktes mit Aether im Verhältnis von 1:5 gemischt, mit $\frac{1}{8}$ Volum Wasser unterschichtet und die sodann abgetrennte wässrige Schichte nach nochmaligem Ausäthern und Verjagen des Aethers in drei Fraktionen mit Bleiessig gefällt worden.

Die gut ausgewaschenen Bleiniederschläge blieben nach dem Zersetzen durch Schwefelwasserstoff 12 Stunden ruhig stehen. Während dieser Zeit hatten sich die Wände des Gefäßes mit einem dichten Filz feiner weisser Krystalle bedeckt, von welchen sich beim Eindunsten der vom Schwefelblei getrennten Filtrate im Vakuum über Schwefelsäure noch grössere Mengen abschieden. Es stellte sich alsbald heraus, dass der krystallinische Körper die Eigenschaften einer Gerbsäure besass. Aus seinen Mutterlaugen verblieb in reichlichster Menge aus der ersten Fraktion ein brauner, amorpher Körper, der sich als glykosidische Hamamelisgerbsäure erwies. Weit

einfacher und in viel reichlicherer Menge gewann ich dann später das Hamamelitannin aus dem Extrakte (Ka). Die aus demselben spontan auskrystallisierten Massen wurden in heissem Wasser gelöst, die abgekühlte Lösung mit Aether ausgeschüttelt, dann wieder erhitzt, mit Thonerde gemischt und heiss filtriert. Die aus dem Filtrate abgeschiedenen Krystalle wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle rein weiss erhalten.

Zur Gewinnung grösserer Mengen der Hamamelisgerbsäure dürfte ein Verfahren als zweckmässig erscheinen, welches ich bei Verarbeitung von 15 Kilogramm Rinde nicht ohne Erfolg anwendete.

Es wurde zunächst das durch Petroläther entfettete Material mit Aether-Alkohol (5 + 1) im Perkolator ausgezogen, das hieraus erhaltene Extrakt sodann in wenig Alkohol wieder gelöst und nun mit Aether versetzt, bis nichts mehr fiel. Nach dem Absitzen wurde die ätherische Lösung vom Bodensatz getrennt und der Aether abdestilliert; der Rückstand gab, mit heissem Wasser aufgenommen, durch Behandeln mit Thonerde und Tierkohle und schliesslich durch häufiges Umkrystallisieren aus verdünnter wässriger Lösung die krystallisierte Hamamelisgerbsäure, welche durch Auswaschen mit Aether zuletzt noch von der ihr anhaftenden Gallussäure befreit wurde. Die Ausbeute an reiner Gerbsäure betrug ungefähr 3 Prozent des zur Verwendung gekommenen Rindenmaterials.

Das Hamamelitannin, so möchte ich den neuen Körper nennen, krystallisiert aus verdünnten Lösungen langsam in Form feiner, meist zu Kugeln vereinigten, farblosen Nadeln.

Beim Erkalten heiss bereiteter, konzentrierter Lösungen tritt meist plötzlich Trübung und dann allmählich Trennung in zwei Schichten ein. Die untere sirupöse Schicht erstarrt dann allmählich zu einer harten krystallinischen Masse, die, wie das Mikroskop erwies, aus Sphärokrystallen besteht. Bei Eindampfen wässriger oder alkoholischer Lösungen verbleibt immer nur ein amorpher lackähnlicher Rückstand.

Zahlreiche Versuche, den Schmelzpunkt genau zu bestimmen, ergaben verschiedene Resultate, je nach den Temperaturgraden, bei welchen das Hamamelitannin vorher getrocknet worden war. Lufttrocken zeigt dasselbe bereits bei 74—75° die Einwirkung der Hitze, beginnt dann weiter zusammenzusintern und schmilzt bei 115—117° unter lebhaftem Sieden zu farbloser Flüssigkeit. Gegen 130° wird die Masse wieder fest, bei 198° bräunt sie sich und schmilzt unter Gasentwicklung bei ca. 220°. Die bei 100° getrocknete Gerbsäure dagegen fängt erst bei 140° an auf Hitze zu reagieren, sie sintert allmählich zusammen und bildet bei 190—191° einen zähen Tropfen, der bei 198° die erste Gasentwicklung zeigt und bei 203° schliesslich völlig geschmolzen ist.

Die Prüfung des Hamamelitannins auf Stickstoff nach Lassaigne erwies die Abwesenheit desselben.

Die Löslichkeit der Gerbsäure in kaltem Wasser bewegt sich innerhalb beschränkter Grenzen; sie ist annähernd die der Gallussäure; heisses Wasser löst sie leicht und reichlich. Alkohol, Aether und Aceton zeigen nur geringes Lösungsvermögen für Hamamelitannin, reichlicher lösen Aether, Alkohol, Eisessig, Essigäther, namentlich beim Erwärmen; aus allen diesen Lösungsmitteln lässt sich die Gerbsäure nach dem Beseitigen jener durch Eindampfen oder freiwilliges Verdunsten nicht krystallinisch erhalten, sondern als amorpher gelblicher Lack; letzterer Umstand ist insofern bemerkenswert, als er viel dazu beigetragen hatte, die Existenz einer krystallisierten Gerbsäure bei der bereits voraufgegangenen Gerbstoffuntersuchung zu verdecken. In Chloroform, Benzol und Petroläther ist Hamamelitannin unlöslich; Chloroform fällt es aus alkoholischen Lösungen in Form weisser Flocken, Benzol und Petroläther verursachen dagegen eine weisse Trübung, die sich allmählich, zu braunen Tröpfchen verdichtet, an die Gefässwandungen absetzt.

Da die Möglichkeit vorlag, dass der krystallisierte Körper nur Gallussäure war, welche durch Hydrolyse der Gerbsäure bei den vorangegangenen Manipulationen sich gebildet haben konnte, so wurden zunächst zum Vergleich die Gallussäurereaktionen unter möglichst gleichen Bedingungen mit gleich starken Lösungen derselben und der krystallinischen Substanz durchgeführt. Das Ergebnis war folgendes:

Reagens	Lösung der Gallussäure 0,3:20 ccm	Lösung des Hamamelitannin 0,3:20 ccm
Blaues Lackmuspapier.	Starke Rötung.	Kaum erkennbare Rötung.
Silbernitratlösung.	Starke Reduktion bei gelindem Anwärmen.	In der Kälte bereits Braunfärbung, bei Erwärmen vollständige Reduktion.
Eiweiss.	Keine Reaktion.	Starke weisse Trübung.
Leim.	Keine Reaktion.	Weisser Niederschlag, in der Hitze sich lösend.

Reagens	Lösung der Gallussäure 0,3:20 ccm	Lösung des Hamameli- tannin 0,3:20 ccm
Ammoniak.	Rotbraune Färbung in Gelb übergehend.	Ebenso.
Natronlauge, dann Zusatz von Bleiacetat. (Tannoxylsäure- reaktion.)	Dunkelbraun-Färbung, beim Schütteln dunkler werdend und dann tiefrote Fällung.	Ebenso, hellrosa Fällung.
Essigsäures Blei.	Weisser Niederschlag.	Ebenso.
Oxydhaltiges Ferro- sulfat, dann Zusatz von NaHCO_3 -Lösung.	Mit wenig Reagens blau- schwarze Färbung, mit mehr ebensolche Fällung; Veränderung der Farbe in Rotviolett, nach 12 Stunden Gelbfärbung.	Ebenso, Veränderung der rot- violetten Farbe nach kurzer Zeit in Gelb, zu- letzt Farbloswerden der Lösung.
Cyankalium. (Sydney - Jounge'sche Reaktion.)	Tiefrote Färbung, wieder verschwindend und beim Schütteln wiederkehrend.	Keine Färbung, beim Schütteln zeigt sich ein rötlicher Schein der Lösung.
Barytwasser.	Schmutzig grüner Nieder- schlag, nach 2 tägigem Stehen gelb, beim Schütteln schmutzig rot.	Ebenso, beim Schütteln wieder grün.
Kalkwasser.	Schmutzig grüner Nieder- schlag.	Blaugrüner Niederschlag.
Salzsaures Chinin.	Ohne Reaktion.	Weisse Fällung.
Cinchoninsulfat.	Ohne Reaktion.	Weisse Fällung.
Ammonvanadant in der Wärme zu- gesetzt, dann einige Tropfen konz. H_2SO_4 .	Schwarzblaue Färbung, dann rotviolett.	Ebenso, dann sehr beständige gras- grüne Färbung.

Wird eine Gallussäurelösung mit Natriumkarbonatlösung versetzt, so färbt sie sich zunächst rötlich braun, um beim Schütteln tief smaragdgrüne Färbung anzunehmen, welche sich längere Zeit unverändert hält; die Hamamelitanninlösung wird zwar auch bräunlich gefärbt, ändert ihre Farbe beim Schütteln jedoch nicht. Bei gelindem Erwärmen löst sich Gallussäure in konz. Schwefelsäure, bei etwas gesteigerter Temperatur tritt plötzlich Verfärbung ein; unter schnellem Farbenwechsel wird die farblose Lösung schwach grün, dann dauernd rosa gefärbt. Das Hamamelitannin löst sich ebenfalls mit etwas gelblicher Farbe, bei 60° geht diese in ein prächtiges dunkles Blaugrün über, stärkeres Erhitzen bewirkt Schwarzfärbung. Wird die blaugrüne Lösung mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt der Aether nach dem Verdunsten eine Menge feiner weisser Nadeln, welche unschwer als Gallussäure zu erkennen sind. Es findet also eine Spaltung des Hamamelitanninmoleküls schon beim Lösen in konz. Schwefelsäure und gelindem Erwärmen der Lösung statt, es liegt in demselben somit ein Gallussäurederivat vor.

Der angestellte Vergleich beweist also, dass das Hamamelitannin, in gleicher Weise wie Tannin, gerade durch die spezifischen Gerbsäurereaktionen sich von der Gallussäure unterscheidet. Durch die Reaktionen mit Eiweiss, Leim und Cinchoninsulfat, sowie die schwachsauren Eigenschaften ist die Gerbsäurenatur des Hamamelitannins ausser Frage gestellt.

Alkoholische und wässrige Lösungen des Hamamelitannins sind optisch aktiv, sie drehen die Polarisationssebene nach rechts.

Eine 10 cm lange Schicht einer Auflösung von 0,2120 g Substanz in 14,1595 g absolutem Alkohol (Pictet), spez. Gew. der Lösung 0,8050 bei 17,8° ergab bei derselben Temperatur als Mittel von 15 Ablesungen, eine Drehung von + 13' 42". Eine 10 cm lange Flüssigkeitssäule, welche eine Auflösung des Hamamelitannins in Wasser im Verhältnis : 0,0537 g : 10 enthielt, drehte bei 17,3° den polarisierten Lichtstrahl um 27 Minuten nach rechts; eine Veränderung des Drehungsvermögens innerhalb 5 Tagen konnte nicht bemerkt werden. Zur Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens wurden 1,3140 g der bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Gerbsäure in 100 ccm Wasser gelöst; das spez. Gew. dieser Lösung betrug bei 18,3° = 1,0078. Die beobachtete Ablenkung bei Verwendung einer 2 dcm langen Röhre betrug im Mittel 56' 18" = 0,9383° nach rechts.

Die Berechnung geschah nach der Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{a \cdot 100}{p \cdot d \cdot l} = + 35,43^\circ.$$

Gallussäure, welche bei der Spaltung des Hamamelitannins gewonnen worden war, erwies sich als optisch inaktiv.

Die aus verdünnter Lösung auskrystallisierte Substanz, welche durch Abpressen zwischen Fliesspapier und Liegen an der Luft von mechanisch anhaftendem Wasser befreit war, ergab bei 100° bis zur Konstanz getrocknet:

1,2848 g Substanz verloren	0,2226 g H ₂ O =	17,32 %
2,6075 „ „ „	0,4661 „ „ =	17,87 „
1,2873 „ „ „	0,2302 „ „ =	17,88 „
0,4865 „ „ „	0,0862 „ „ =	17,72 „
0,4490 „ „ „	0,0793 „ „ =	17,66 „

Gefunden im Mittel:

17,69 %.

Die lufttrockene Substanz bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergab:

0,4865 g Substanz verloren	0,0880 g H ₂ O =	18,09 %
0,4490 „ „ „	0,0825 „ „ =	18,37 „

Gefunden im Mittel:

18,23 %.

Die lufttrockene, aus konzentrierter wässriger Lösung erhaltene Substanz, bei 100° getrocknet, ergab:

0,7757 g Substanz verloren	0,1002 g H ₂ O =	12,92 %
0,6587 g „ „ „	0,0820 „ „ =	12,45 „

Gefunden im Mittel:

12,68 %.

Bei 120° getrocknet, ergab dieselbe Substanz:

0,7757 g Substanz verloren	0,1062 g H ₂ O =	13,69 %
0,6587 g „ „ „	0,0899 „ „ =	13,65 „

Gefunden im Mittel:

13,67 %.

Verbrannt wurde sowohl der lufttrockene, als auch der bei 100° und 120° getrocknete Körper.

Die lufttrockene Substanz lieferte, mit Pb Cr O₄ im O-Strome verbrannt, folgende Daten:

I.	0,1420 g Substanz gaben	0,2107 g CO ₂ u.	0,0731 g H ₂ O
II.	0,1580 „ „ „	0,2332 „ „ „	0,0796 „ „
III.	0,1490 „ „ „	— „ „	0,0780 „ „

Gefunden:

Berechnet auf:

	I.	II.	III.	Mittel.	[C ₁₄ H ₁₄ O ₉ + 5 H ₂ O]
C	40,47 %	40,25 %	—	40,34 %	40,46 %
H	5,72 „	5,60 „	5,82 %	5,71 „	5,78 „

Die bei 100° getrocknete Substanz mit PbCrO_4 im O-Strome verbrannt, ergab:

I.	0,1900 g Substanz	=	0,3486 g CO_2	u.	0,0736 g H_2O
II.	0,1738 „	=	0,3189 „	„	0,0654 „
III.	0,2330 „	=	0,4250 „	„	0,0860 „
IV.	0,1297 „	=	0,2386 „	„	0,0507 „

Gefunden:					Berechnet auf:	
I.	II.	III.	IV.	Mittel.	$(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_9)_2 + \text{H}_2\text{O}$	
C	50,04 %	50,04 %	49,75 %	50,17 %	50,00 %	50,15 %
H	4,30 „	4,18 „	4,10 „	4,34 „	4,23 „	4,48 „

Die bei 120° getrocknete Substanz mit PbCrO_4 im O-Strome verbrannt, ergab:

$$0,1544 \text{ g Substanz} = 0,2836 \text{ g CO}_2 \text{ u. } 0,0573 \text{ g H}_2\text{O}.$$

Gefunden:
50,09 % C.
4,12 „ H.

Die bei 120° getrocknete Substanz im Bajonetrohr mit PbCrO_4 verbrannt, ergab:

I.	0,1680 g Substanz	=	0,3097 g CO_2	u.	0,0681 g H_2O
II.	0,1610 „	=	0,2975 „	„	0,0627 „
	I.		II.		Mittel.
	C	50,28 %	50,39 %		50,33 %
	H	4,50 „	4,33 „		4,41 „

Die Molekulargrösse des Hamamelitannins wurde ermittelt:

1. Auf physikalischem Wege.

Nach der von E. Beckmann¹⁾ angegebenen Siedepunktbestimmungsmethode, wurden folgende Zahlen erhalten:

Alkohol (Pictet)	Hamamelitannin	Auf 100°, g-Lösung berechnet	Erhöhung in Graden	Gefundenes Molekulargewicht
19,5490 g	0,2785 g	1,4246 g	0,049°	334,33
19,5490 g	0,4824 g	2,4676 g	0,091°	315,44

Gefunden im Mittel:
324,38

Berechnet: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_9 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
335.

1) Zeitschr. f. physikalische Chemie IV., pag. 533, und III., pag. 437.

2. Auf chemischem Wege, durch titrimetrische Bestimmung der Acidität.

Die Titrierung wurde mit n/10 Kalilauge und Phenolphthaleïn als Indikator derartig ausgeführt, dass in die Lösung der Substanz ein rascher Wasserstoffstrom geleitet, diese dann mit Kalilauge in geringem Ueberschuss versetzt und mit n/10 Salzsäure zurückeritriert wurde.

Die Bestimmung geschah in einem nicht zu weiten zylindrischen Gefäss; durch die Verdrängung der über der Flüssigkeitsoberfläche befindlichen Luft durch Wasserstoff sollte eine, infolge Oxydationswirkung des Atmosphärsauerstoffes auf die anfänglich alkalische Gerbsäurelösung hervortretende Färbung hintangehalten werden, welche die scharfe Erkennung des Umschlages wesentlich erschwert haben würde.

Es verbrauchten:

I. 0,2113 g Substanz 6,44 ccm n/10 Kalilauge.

II. 0,1552 „ „ 4,58 „ „

Gefunden:

I.	II.	Mittel.
328,12	338,83	333,47

Berechnet für:

$C_{14}H_{14}O_9 + \frac{1}{2}H_2O$
335.

Die auf verschiedenen Wegen für die Molekulargrösse erhaltenen Zahlen lagen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen und stimmten sonach annähernd überein; ihr Mittel betrug = 328,92.

Bei letzterer Bestimmung war natürlich Voraussetzung, dass die Gerbsäure einbasisch, also nur ein Wasserstoffatom im Molekül derselben durch Kalium ersetzbar war. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme erbrachte die folgende Bestimmung der Karboxylgruppe.

Nachdem bereits Etti bei Untersuchung der Eichenrindengerbsäure die von Fr. Fuchs¹⁾ angegebene Methode zur Bestimmung von Karboxylgruppen angewendet hatte, konnte ich diese mit Aussicht auf Erfolg auch bei dem Hamamelitannin verwenden.

Die Gerbsäure wurde bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,0333 g Substanz lieferten 0,0001087 g H = 0,327 % H

II. 0,0384 „ „ „ 0,0001332 „ H = 0,347 „ H.

Gefunden im Mittel:

0,337 %

Berechnet für: $(C_{14}H_{14}O_9) + \frac{1}{2}H_2O$

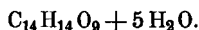
0,298 % H.

Sonach ist nur eine Karboxylgruppe im Hamamelitannin vorhanden, dieses also einbasisch und die Molekulargewichtsbestimmung auf chemischen Wege richtig.

¹⁾ Monatshefte der Chemie 1888, pag. 1141—1147 und pag. 1132.

Die vorstehenden analytischen Resultate lassen sich ungezwungen mit der Annahme vereinigen, dass in dem krystallinischen Hamamelitannin Hydrate einer Gerbsäure von der Formel: $C_{14}H_{14}O_9$ vorliegen.

Die lufttrockenen, aus verdünnten Lösungen erhaltenen Krystalle entsprechen dann der Formel:



Gefunden:	Berechnet:
C 40,34 %	40,46 %
H 5,71 „	5,78 „

Dieses Hydrat verliert beim Trocknen auf $100^{\circ}C.$ nach fünf gut übereinstimmenden Bestimmungen im Mittel nur 17,64 H_2O , während 5 Mol. H_2O einem Prozentgehalte von 21,6 entsprechen würden.

Der bei 100° noch fest gehaltene Rest von Krystallwasser wird auch bei 120° nicht vollständig abgegeben, bei welcher Temperatur im Mittel aus 2 Bestimmungen 18,23 % erhalten wurden.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz stützten die Annahme, dass auf 2 Mol. $C_{14}H_{14}O_9$ noch 1 Mol. H_2O vorhanden ist.

Berechnet für: $(C_{14}H_{14}O_9)_2 + H_2O$	Gefunden:
C 50,15 %	50,00 %
H 4,48 „	4,23 „

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab nur un- erheblich höhere Kohlenstoffzahlen (im Mittel: 50,33 %); eine noch stärkere Erhitzung war aber wegen beginnender Braunfärbung und Zersetzung unthunlich.

Für das aus konzentrierter Lösung auskrystallisierte Hamamelitannin haben die Krystallwasserbestimmungen bei 100° im Mittel 12,6 % H_2O ergeben; diese Modifikation dürfte demnach einem Hydrat der Gerbsäure von der Formel $(C_{14}H_{14}O_9)_2 + 2\frac{1}{2} H_2O$ entsprechen:

Berechnet:	Gefunden:
12,1 %	12,6 %.

Versuche für die Analyse geeignete Salze des Hamamelitannins darzustellen, haben zu keinem befriedigenden Resultat geführt. Keines derselben zeigte Neigung zu krystallisieren; die von mir nach den Angaben von Strecker¹⁾ bereiteten Bleiverbindungen ergaben, je nach

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 90, pag. 347.

dem als Fällungsmittel angewendeten Quantum Bleiacetat und den hierbei eingehaltenen Versuchsbedingungen, verschiedene Werte für Pb: 35%, 52%, resp. 64%.

Wurde das Hamamelitannin mit Natriumkarbonatlösung übergossen, so entstand eine grünlich gelbe Lösung, ohne dass jedoch eine Kohlensäureentwicklung wahrzunehmen war; aus der Lösung schied sich bald ein geringer, gelb gefärbter Niederschlag aus, der zum Teil aus mikroskopisch kleinen Krystallwärzchen bestand. Ähnliches beobachtete Büchner¹⁾ bei Behandeln von Gerbsäure mit kohlensaurem Natron. Eine Untersuchung des Niederschlages wurde nicht vorgenommen.

[Die Spaltung des Hamamelitannins.]

6 g Hamamelitannin kochte ich mit 75,0 g 3%iger Schwefelsäure acht Stunden hindurch am Rückflusskühler. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit dunkelrot geworden, amorphe Abscheidungen hatten, ausgenommen einige wenige rotbraune Flöckchen, nicht stattgefunden; auch war jener bei früheren Spaltungen beobachtete Geruch nur andeutungsweise vorhanden. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit schied sich bereits ein rotbrauner krystallinischer Kuchen aus von 3,8 g Gewicht, der leicht gereinigt werden konnte, und in dem durch die angestellten qualitativen Reaktionen, die Krystallwasserbestimmung und Elementaranalysen sich Gallussäure feststellen liess.

Von der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: 1,6971 g 0,1658 g H₂O.

Gefunden:	Berechnet für: C ₇ H ₆ O ₅ + H ₂ O
9,62 % H ₂ O	9,58 % H ₂ O.

Die bei 100° getrocknete Substanz im O-Strome verbrannt, ergab:

I. 0,1935 g Substanz	0,3502 g CO ₂	u. 0,0596 g H ₂ O
II. 0,1762 „ „	0,3184 „ „	„ 0,0531 „ „

Gefunden:	Berechnet für: (C ₇ H ₆ O ₅)	
C 49,36 %	49,28 %	49,41 %
H 3,42 „	3,35 „	3,52 „

Nach dem Abstumpfen der Schwefelsäure durch Baryumkarbonat liessen sich aus der Reaktionsflüssigkeit durch Aetherausschüttelung weitere Mengen von Rohgallussäure, nämlich 1,4 g erhalten, sodass die Gesamtausbeute für 6,0 g Substanz 5,2 g Rohgallussäure, mithin

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 53, pag. 363.

86,67 % entsprach. Hiernach war es sehr unwahrscheinlich, dass unter den Spaltungsprodukten Zucker zu finden gewesen wäre. Die diesbezügliche Untersuchung wurde genau in derselben Weise ausgeführt wie unter Spaltung des amorphen Hamamelitannin angegeben, sie ergab sicher die Abwesenheit von Zucker; Spaltungsprodukte, welche alkalische Bismut- und Kupferlösung reduzierten, liessen sich auch hier wieder beobachten, im übrigen konnten genau zu charakterisierende chemische Individuen nicht gewonnen werden.

Aehnlich wie verdünnte Schwefelsäure wirkte auch verdünnte wässrige Jodwasserstoffsäure auf Hamamelitannin ein, in dem Zersetzungsgemisch liess sich allein Gallussäure als krystallisierendes Spaltungsprodukt bestimmt nachweisen.

Das erhaltene Resultat beweist, dass das Hamamelitannin kein Glykosid ist und als Gallussäurederivat im Molekül zwei Gallussäurereste enthält.

Die bei 100° getrocknete krystallisierte Gerbsäure wurde im CO₂-Strome drei Stunden lang auf 210—215° erhitzt, ein Verfahren, bei welchem nach Pelouze¹⁾ Gallussäure Kohlensäure, Pyrogallol und Melangallussäure liefert; Gallusgerbsäure glatt in Kohlensäure und Pyrogallol zerfällt. Es fand nur eine ziemlich reichliche Ansammlung einer wässerigen Flüssigkeit an den kälteren Stellen der Glasretorte statt, ohne dass ein festes Sublimat hierbei erhalten worden wäre. Die Substanz war zusammengesintert und gebräunt. Die Flüssigkeit hatte stark sauren Charakter und gab im übrigen die Reaktionen des Pyrogallol; bei anderen Versuchen wurde langsam auf 240° erhitzt und neben wässriger Flüssigkeit jene charakteristischen eisblumenartigen Krystalle des Pyrogallol als Sublimat erhalten, allerdings nur in kleiner Menge und von Feuchtigkeit so durchtränkt, dass eine Schmelzpunktbestimmung nicht auszuführen war.

Methoxyle, wie solche durch Etti bereits in der Eichenrinden-gerbsäure nachgewiesen wurden, sind im Molekül des Hamamelitannins nicht vorhanden; eine nach der Zeiselschen Methode²⁾ ausgeführte Bestimmung hatte kein positives Ergebnis.

Ebenso negativ fielen Versuche aus, welche durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Hamamelitannin unter verschiedenen Bedingungen angestellt wurden.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 10, pag. 161 u. 162.

2) Monatshefte für Chemie 1885, VI., pag. 989.

Weitere Versuche, einen Ester der Gerbsäure selbst zu erhalten, mussten wegen der leichten Spaltbarkeit derselben aufgegeben werden.

Die Hydroxylbestimmung.

1. Acetylierung. Die zur Bestimmung der Hydroxylgruppen in bereits angegebener Weise ausgeführte Acetylierung des Hamamelitannin ergab ein amorphes, etwas rosa gefärbtes Acetylprodukt, dasselbe zeigte keine Eisenreaktion; beim Auswaschen der Essigsäure trat jedoch diese bald wieder auf als ein Beweis für die teilweise Verseifung. In Alkohol war das Acetylprodukt des Hamamelitannins leicht löslich, ohne sich jedoch, wie das Pentacetyltannin aus der Lösung wieder abzuscheiden. Zur Ausführung der quantitativen Acetylbestimmung war, seiner leichten Zersetzlichkeit wegen, das Acetylprodukt unbrauchbar.

2. Benzoylierung. Wie bei Tannin und dem amorphen Hamamelitannin geschah die Benzoylierung nach der Baumannschen Methode, indem eine Lösung der Substanz in 10%iger Natronlauge mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid unter Kühlung in Reaktion gebracht wurde. Das teigförmig sich ausscheidende Benzoylprodukt erstarrte unter Wasser zu einer harten, anscheinend nicht krystallinischen Masse, die zerrieben ein gelblich weisses Pulver bildete. Die Löslichkeitsverhältnisse, sowie das sonstige Verhalten gegenüber von Agentien waren gleich denen des benzoylierten amorphen Hamamelitannin; ebenso konnte die Abwesenheit von Chlor in der Verbindung nachgewiesen werden. Die Lösung derselben in Aceton drehte die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Nach sechsständigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohre wurden als Spaltungsprodukte Gallussäure und Benzoësäure erhalten.

Die Schmelzpunktbestimmung ergab bei 115° Zusammensintern, bei 125—132° Zusammenschmelzen der Substanz zu einem zähen Tropfen, der bei ungefähr 160° halbfüssig wurde. Ein Krystallisationsversuch mit dem Benzoylprodukt des Hamamelitannin nach dem Vorgange von Kueny hatte kein Resultat.

Die dreimal aus Acetonlösung durch Alkohol gefällte, fast rein weisse Substanz gab nach dem Trocknen bei 100°, bei der Verbrennung mit PbCrO₄ im O-Strome:

I. 0,1826 g Substanz 0,4667 g CO₂ u. 0,0693 g H₂O

II. 0,1696 „ „ 0,4321 „ „ u. 0,0654 „ „

Gefunden:		Berechnet für: C ₁₄ H ₉ (C ₆ H ₅ CO) ₅ O ₉
C 69,70 %	69,48 %	69,50 %
H 4,22 „	4,28 „	4,02 „

Die für Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Werte stimmen befriedigend nur auf ein fünffach benzoiliertes Hamamelitannin und sind demnach auch im Molekül der nicht benzoilierten Verbindung fünf Hydroxylgruppen vorhanden.

Wenn auch eine vollständige Aufklärung der Konstitution des Hamamelitannin aus dem Vorangegangenen noch nicht erhellt, so dürfte immerhin folgendes festgestellt sein.

Aus der hohen Ausbeute an Gallussäure, nämlich 86,67 %, sowie dem gefundenen Molekulargewicht, das mit dem auf 326 berechneten nahezu übereinstimmt, geht hervor, dass das Gerbsäuremolekül durch Verkettung zweier Moleküle Gallussäure entstanden ist. Dies folgt auch aus der Existenz einer Karboxylgruppe, sowie der von fünf Hydroxylgruppen im Molekül des Hamamelitannin, aus dem durch Spaltung zwei Moleküle Gallussäure mit 2 Karboxylgruppen und 6 Hydroxylgruppen entstehen.

Dieselben Umstände, welche die noch gegenwärtig herrschende Unsicherheit bezüglich der Tanninformel bedingen, standen auch den verschiedentlichen Versuchen, weiter in die Konstitution des Hamamelitannins einzudringen, im Wege; es sind einerseits die leichte Spaltbarkeit desselben in Gallussäure, andererseits die Unmöglichkeit, kristallisierende Derivate zu erhalten.

Während das Tannin gegenwärtig als Digallussäure: $C_6H_2(OH)_8CO - O(OH)_2COOH C_6H_5$ angesehen wird, so beanspruchen die Analysendaten für Hamamelitannin die Formel: $C_{14}H_{14}O_9 + 5H_2O$; welche sich also durch ein Plus von 4H sowie durch 5 Moleküle Krystallwasser von der Digallussäureformel unterscheidet.

3. Die Zuckeruntersuchung.

Das Vorhandensein freien Zuckers in der Hamamelisrinde war bereits durch Cheney und durch die eigene Voruntersuchung beim Beginn der Arbeit nachgewiesen worden. Die Identifizierung desselben, um ihn mit Recht als Glykose ansprechen zu können, bildete die Veranlassung, auf eine nähere Untersuchung einzugehen. Es wurde Extrakt (z) mit absolutem Alkohol wiederholt ausgekocht, der nach Entfernung desselben erhaltene Sirup mit Wasser aufgenommen und mit Tierkohle behandelt. Die resultierende Flüssigkeit war nach dem Einengen immer noch dunkelgelb gefärbt und besass einen süßen, zugleich aber auch bitteren Geschmack. Es gaben:

1. Fehling'sche Lösung reichliche Abscheidung von Kupferoxydulhydrat bezw. Kupferoxydul.

2. Nylanders Reagens Abscheidung schwarzen metallischen Bismuts.
3. Natronlauge, mit einigen Tropfen Pikrinsäurelösung (1:200) versetzt und gekocht, Rotfärbung. (Braun.)
4. Mit einigen Tropfen einer 20%igen Naphthollösung und dem zweifachen Volum konzentrierter Schwefelsäure versetzt, Violett-färbung; bei Zusatz von Wasser, blavioletter Niederschlag. (Molisch.)
5. Ammoniakalische Silberlösung deutliche Spiegelbildung.
6. Die mit Tierkohle entfärbte wässrige Lösung des Sirups, drehte die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts.
7. Eine mit 2% Hefe versetzte wässrige Lösung des Zuckersirup geriet bei mittlerer Temperatur in lebhafte Gärung. (Selbstgärung der Hefe war durch einen Kontrollversuch ausgeschlossen.)

Die Charakterisierung von Zucker, welcher aus Gerbstoffextrakten stammt, mit Hilfe der E. Fischer'schen Reaktion, wird stets erschwert durch die stetig auftretenden Zersetzungsprodukte der Gerbsäure, welche, wie Böttinger¹⁾ nachgewiesen, ebenfalls Verbindungen mit Phenylhydrazin einzugehen vermögen, die das gebildete Osazon des Zuckers verunreinigen, dessen Schmelzpunkt sowie äussere Form stark verändern und durch Umkrystallisieren aus jenem nicht zu entfernen sind. Aus diesen Gründen hatte der folgende Versuch ein wenig zufriedenstellendes Resultat.

Nach der von E. Fischer²⁾ angegebenen Methode wurden 10,0 g des stark konzentrierten Zuckersirup mit 20,0 g salzsaurem Phenylhydrazin, 30,0 g Natriumacetat und 200,0 g Wasser auf dem Dampfbade erwärmt. Bald entstand eine Trübung und schliesslich schieden sich intensiv gelb gefärbte Flocken ab; das erhaltene Osazon zeigte jedoch nicht die charakteristische Krystallform, es war vielmehr amorph, und selbst sehr häufiges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol (12 mal) änderte die äussere Form des Reaktionsproduktes nicht; der Schmelzpunkt blieb auf 197° stehen.

Zu einem weiteren Versuch wurde ein Gerbstoffextrakt benutzt, welches durch Ausziehen der Rinde mit 30% Alkohol gewonnen worden war. Nach dem Ausfällen der Gerbsäure mit Bleiacetat wurde das zuckerhaltige Filtrat nach dem Vorgange von Zöllffel³⁾ vom überschüssigen Bleiacetat und der freien Essigsäure durch Zusatz von kohlen-saurem Natrium befreit und die vom kohlen-sauren Blei abfiltrierte Flüssigkeit eingedampft. Der Rückstand lieferte nun nach der Fischer'schen Reaktion ein Osazon, welches in lebhaft gelben Nadeln

1) Archiv für Pharmazie 1895, pag. 125.

2) Berichte der chem. Ges. 17, pag. 579.

3) Archiv für Pharmazie 1891, pag. 135.

krystallisierte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol lag der Schmelzpunkt der Verbindung bei 204° — 205° , wobei gleichzeitig Gasentwicklung stattfand.

Die Elementaranalyse der mit Bleichromat und vorgelegtem Kupferdrahtnetz verbrannten, vorher bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0,1298 g Substanz 0,2866 g CO_2 u. 0,0738 g H_2O .

Gefunden:	Berechnet für: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4[\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5]_2)$
C 60,22 %	60,33 %
H 6,32 „	6,14 „

Bei der Bestimmung des Stickstoffes nach Dumas ergaben 0,1408 g Substanz 16,50 ccm N bei 757 mm Barometerstand und einer Temperatur von 14°C .

Gefunden:	Berechnet für: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)_2$
N 15,61 %	15,60 %.

Der in der Hamamelisrinde enthaltene freie Zucker dürfte sonach als Glykose identifiziert sein.

Aus dem ätherisch-alkoholischen Auszug der Rinde konnte nach Beseitigung der Gerbsäure und Eindampfen des entleiten Filtrates ein brauner, stark bitterer Sirup erhalten werden; einen krystallinischen Körper aber aus diesem zu gewinnen, gelang nicht.

Ein dem Hamamelitannin ähnlicher Körper ist von Fridolin¹⁾ in den Myrobalanen gefunden und von Adolphi²⁾ weiter untersucht worden. Erst nach beendeter Untersuchung des Hamamelitannin erlangte ich die Kenntnis von der Adolphi'schen Arbeit über jenen Körper, die Chebulinsäure; trotzdem dürfte es nicht ohne Interesse sein, vergleichsweise die Hauptergebnisse jener Arbeit mit denen der vorliegenden zusammenzustellen.

	Chebulinsäure	Hamamelitannin
Alkohol und Aceton lösen	reichlich.	nur wenig.
Geschmack	süss.	sehr schwach adstringierend, kaum bitter.

¹⁾ Dissert. Dorpat 1884 und Pharm. Zeitschr. f. Russland XXIII (1884), Heft 25—37, pag. 393.

²⁾ Archiv für Pharmazie 1892, pag. 684.

	Chebulinsäure	Hamamelitannin
Schmelzpunkt	nicht genau bestimmbar. (110° getrocknet), bis 200° unverändert, dann Zusammensintern und Verkohlen.	ebenso, (bei 100° getrocknet), bei 140° Zusammensintern, bei 198° ungefähr, Schmelzen unter Gas- entwicklung.
Spezifisches Drehungsvermögen	+ 60,50° (in alkoholischer Lösung.)	+ 35,43° (in wässriger Lösung.)
Der Gehalt an Kohlen- stoff und Wasserstoff	50,59 % C. 3,88 % H.	50,00 % C. 4,23 % H. (Substanz bei 100° ge- trocknet.)
Molekulargewichts- bestimmung	634—756.	328,92.
Formel	$C_{28}H_{24}O_{19} + H_2O$.	$C_{14}H_{14}O_9 + 5H_2O$.
Benzoylverbindung	62,58 % C. 4,03 % H.	69,50 % C. 4,02 % H.
Produkte der Spaltung mit verdünnten Säuren	Gallussäure und Gerbsäure der Formel: $C_{14}H_{14}O_{10}$.	Gallussäure (86,67 %) und geringe Menge amorpher Zersetzungsprodukte.

Eine Identität der Chebulinsäure und des Hamamelitannin ist somit gänzlich ausgeschlossen.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Das Fett der Hamamelisrinde besteht, seiner Hauptmenge nach, aus dem Ester eines einwertigen Alkohols der Formel: $C_{26}H_{44}O + H_2O$: Phytosterin, Fsp. 137°, sowie aus geringen Mengen von Triglyceriden.

2. Es enthält ferner Oelsäure, Palmitinsäure, sowie wahrscheinlich geringe Quantitäten einer kohlenstoffreicheren Fettsäure.

3. Die Hamamelisrinde enthält präformierte Gallussäure.
 4. Der Gerbstoff besteht aus einer krystallisierten Gerbsäure der Formel $C_{14}H_{14}O_9 + 5H_2O$ bzw. $2\frac{1}{2}H_2O$, dem Hamamelitannin, das unter gewissen Versuchsbedingungen nur amorph aus der Rinde zu erhalten ist (amorphes Hamamelitannin); ferner aus einem Glykosidgerbstoff.
 5. Hamamelitannin sowie die Glykosidgerbsäure sind Gallussäurederivate.
 6. Das Hamamelitanninmolekül besitzt fünf Hydroxylgruppen, sowie eine Karboxylgruppe.
 7. Dasselbe ist optisch aktiv, spez. Drehung $+35,43^\circ$.
 8. Nach der Baumann'schen Benzoylierungsmethode werden alle Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen des Tannins sowie auch des Hamamelitannins durch Benzoylgruppen substituiert.
 9. Die Gesamtkonstitution des Gerbsäuremoleküls bleibt im Benzoylprodukt gewahrt.
 10. Der Zucker der Hamamelisrinde ist Glykose.
-