

## Der Gerbstoff der einheimischen Eichen;

von *Karl Freudenberg* und *Erich Vollbrecht*.

(12. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.<sup>1)</sup>)

[Aus den chemischen Instituten der Universitäten Kiel, München und Freiburg i. B.]

(Eingelaufen am 26. Juli 1922).

---

### Einleitung.

Vor 10 Jahren hat Emil Fischer die Grundzüge für die Konstitution der Galläpfeltannine (Chinesisches und Türkisches Tannin) angegeben. Wer der Chemie der Gerbstoffe ferner stand, konnte glauben, daß damit das ganze Gebiet dieser Naturstoffe erschlossen und ihre Aufarbeitung nur eine Frage der Zeit sei. Diese Erwartung hat sich aber nur in beschränktem Umfange erfüllt, denn wir kennen heute außer einigen krystallinischen Vertretern (dem Hamameli-Tannin, dem Acer-Tannin<sup>2)</sup>, der Chebulinsäure, sowie dem allenfalls hierher gehörenden Glucogallin und der Chlorogensäure) an eigentlichen Gerbstoffen der Tanninklasse nur noch den Sumach-Gerbstoff.

Aber gerade in der Möglichkeit, diese Stoffe zu ordnen und abzugrenzen, besteht eine der wertvollsten Auswirkungen von Emil Fischers Entdeckung. Jetzt war es möglich, die gänzlich anders gearteten, von den Catechinen abgeleiteten Gerbstoffe, zu denen technisch sehr wichtige (wie der Gambir- und Catechu-Gerbstoff, sowie vielleicht der Quebracho-Gerbstoff) gehören, als

---

<sup>1)</sup> 9., 10 und 11. Mitteilung Ber. d. d. chem. Ges. 55, 1737, 2420 und 2813 (1922).

<sup>2)</sup> A. G. Perkin und Y. Uyeda, Journ. chem. soc. 121, 66, (1922); die Literatur der übrigen hier angeführten Gerbstoffe ist von K. Freudenberg, Chemie d. nat. Gerbstoffe, Berlin 1920, zusammengestellt.

zweite Gruppe abzusondern, wobei ihr Zusammenhang mit den Anthocyanen zu Tage trat.

Die Methodik vollends und experimentelle Erfahrung, die Emil Fischer uns hinterlassen hat, erlaubt jetzt an eine dritte Gerbstoffart heranzutreten, als deren erster Vertreter im folgenden der Gerbstoff der einheimischen Eichen (*Quercus pedunculata* und *sessiliflora*) beschrieben werden soll.

### Frühere Ergebnisse.

Eine alte und umfangreiche Literatur liegt vor.<sup>1)</sup>  
Das Ausgangsmaterial der früheren Arbeiten stammt zu-

---

<sup>1)</sup> H. Davy, Phil. Trans. 1803, 233; Gehlens Allg. Journ. 4, 343 (1803); Berzelius, Pogg. Ann. 10, 257 (1827); Dingl. Journ. 26, 130 (1827); Berzelius Jahresber. 7, 244 (1828); G. F. Gerber, Arch. d. Pharm. 38, 272 (1831); R. Brandes, ebenda 38, 298 (1831); Braconnot, Ann. chim. phys. [2] 50, 376 (1832); diese Annalen 5, 275 (1833); H. Wackenroder, N. Br. Arch. d. Pharm. 27, 257 (1841); J. Stenhouse, Phil. Mag. 22, 424 (1843); diese Annalen 45, 1 (1843); C. Eckert, Jahresber. d. Chem. 1864, 608; A. Grabowski, diese Annalen 145, 1 (1868); Sitz.-Ber. Wien 56, II, 367 (1868); J. Oser, Sitz.-Ber. Wien 72, II, 165 (1875); E. Johanson, Diss. Dorpat 1875; Arch. d. Pharm. 209, 210 (1876); C. Etti, Monatsh. 1, 262 (1880); 4, 512 (1883); 10, 647, 805 (1889); Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1826 (1881); 17, 1820 (1884); B. Böttlinger, diese Annalen 202, 269 (1880); 240, 330 (1887); 263, 108 (1891); Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1598, 2390 (1881); 16, 2710 (1883); 17, 1123 (1884); 20, 761 (1887); J. Löwe, Fr. 13, 46 (1874); 20, 208 (1881); Kraemer, Am. Journ. Pharm. 1890, 236; Trimble, The Tannins, II, 77, Philadelphia (1894); Metzger, Dissert. München 1896; M. Nierenstein, Journ. chem. Soc. 115, 1174 (1919); R. Schön, Dissert. Gießen 1920; K. Feist und R. Schön, Ar. 258, 317 (1920).

Die ältere Literatur ist z. T. zitiert nach E. Th. Wolff, Quellenliteratur der theoretisch-organischen Chemie, Halle 1845, S. 235. Auszüge aus den früheren Arbeiten finden sich bei J. Dekker, Die Gerbstoffe, Berlin 1913, S. 432; A. G. Perkin und A. E. Everest, The natural colouring matters, London 1918; K. Freudenberg, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe. Berlin 1920, S. 130.

Aus den Vorarbeiten zu dieser Abhandlung ist Einzelnes mitgeteilt von K. Freudenberg, Abderhaldens Handbuch der biol.

meist von den genannten einheimischen Eichen. In einzelnen Fällen wurde in den Donauländern geerntetes, von *Quercus pubescens*<sup>1)</sup> und *cerris*<sup>2)</sup> kommendes Material verwendet; die wenigsten Autoren machen jedoch Angaben über die Herkunft ihrer Rohstoffe. Die meisten Untersuchungen gehen von der Rinde aus, wenige vom Holze, vereinzelte von den Blättern. Stets werden stark gefärbte Auszüge erhalten, und alle Versuche gipfeln in dem Bestreben, den in ihnen enthaltenen Gerbstoff zu „reinigen“, d. h. in einer äußerlich annehmbaren Form abzuscheiden. Zu diesem Zweck werden ätherlösliche und wasserunlösliche Bestandteile entfernt, die am stärksten gefärbten Anteile durch fraktionierte Fällung weggenommen, was mit Bleiacetat oder organischen Lösungsmitteln versucht wird. Was schließlich übrig bleibt, bildet von dem gesamten Gerbstoffe zumeist nur einen Bruchteil, über dessen schließlichen Zustand dennoch fast alle Autoren ihr Mißfallen äußern. Die Analysenergebnisse widersprechen sich, daran ist nicht nur die Verschiedenheit der Präparate schuld, sondern auch ihre allzu oft unsachgemäße Bereitstellung zur Analyse.

Folgende Ergebnisse heben sich aus der weitläufigen Literatur hervor. J. Stenhouse fand und C. Eckert bestätigte dies, daß der Rindengerbstoff (vermutlich von *Qu. pedunculata* oder *sessiliflora*) beim Verkochen mit Mineralsäuren keine Gallussäure liefert. Damit war die Verschiedenheit dieses Gerbstoffes von dem einer anderen Eiche, nämlich *Quercus infectoria*, festgestellt, deren Zweiggallen das an Gallussäure reiche „türkische Tannin“ enthalten. Wenn auch von späteren Beobachtern ge-

---

Arbeitsmeth. Abt. I, Teil 10, S. 539 (1921) und E. Vollbrecht, Dissertation, München 1921; Collegium 1921, 394, 418. Vgl. auch K. Freudenberg, Naturwiss. 8, 903 (1920), sowie K. Freudenberg und H. Walpuski Ber. d. d. chem. Ges. 54, 1695 (1921).

<sup>1)</sup> Z. B. gelegentlich von Etti.

<sup>2)</sup> von Oser.

legendlich Gallussäure frei oder gebunden angetroffen wurde, so trat sie doch in so geringer Menge auf, daß sie als wesentlicher Bestandteil des Gerbstoffs auszuschließen ist. Das gilt für Blätter, Rinde und Holz. Oser findet in den Blättern und Blattgallen der Zerr-Eiche neben dem Gerbstoff Ellagsäure. Löwe beobachtet in der Rinde der deutschen Eiche (ped. und sess.) gleichfalls geringe Mengen Ellagsäure, und jeder Gerber weiß, daß Rinden und Holzauszüge „Blume“ bilden, d. h. einen hellen Niederschlag auf dem Leder verursachen, der seit Löwe auf Ellagsäure zurückgeführt wird. Über den Gehalt an gebundenem Zucker stritten die Autoren lange, wobei der in der Eiche vorkommende Quercit eine Rolle spielt. Soweit glaubhafte Angaben vorliegen, darf angenommen werden, daß der Zuckergehalt wechselt und höchstens einige Prozente ausmacht.

Alle diese Bestandteile geben nur über einen ganz geringen Teil des Gerbstoffs Auskunft. Die Hauptmenge ist ein mehr oder weniger löslicher, gefärbter Körper, der überaus leicht, zumal durch Säuren, in eine unlösliche Masse, das „Eichenrot“ übergeht. Manche Präparate lassen sich fast restlos in Rot verwandeln. Das Eichenrot (vermutlich aus österreichischem Rindengerbstoff stammend) lieferte Grabowski in der Kalischmelze Phloroglucin und Protocatechusäure, sowie Brenzcatechin. Wie er diese Abbauprodukte identifiziert hat, ist nicht angegeben. Spätere Beobachtungen waren bezüglich des Phloroglucinvorkommens unsicher. Dennoch wurde der Gerbstoff der einheimischen Eiche seither den „Phloroglucingerbstoffen“ zugerechnet.

Der Rindengerbstoff unterscheidet sich von dem Holzgerbstoff in einigen Punkten verschiedenen Gerbstoffreagenzien gegenüber, wie Brom oder Salzsäure-Formaldehyd. Der Rindenauszug wird durch diese Mittel stärker niedergeschlagen. Der Unterschied dürfte vom Kondensationsgrad und von den die Löslichkeit beeinflussenden Beimengungen herrühren. Was von der

Eisenfärbung zu halten ist, die hin und wieder grün, manchmal auch blau ausfällt, ein wie geringer Wert ferner den Analysen oder Methoxyl-Bestimmungen beizumessen ist, wurde bereits früher dargetan.<sup>1)</sup> Nach R. Schön sowie K. Feist und R. Schön ist der Rinden-gerbstoff methoxylfrei und optisch aktiv.

Diese Ergebnisse sind spärlich, wenn sie mit dem außerordentlichen Aufwande an Arbeit verglichen werden, der zu ihrer Erlangung nötig war. Verschiedene Gründe für dieses Mißverhältnis sind schon angedeutet worden. Im folgenden sollen die zwei wichtigsten Mängel hervorgehoben werden, die bei der neuen Untersuchung vor allem vermieden werden mußten. Sie betreffen die Auswahl des Rohmaterials und die Methodik.

Daß botanisch identifiziertes, zuverlässig geerntetes Material verwendet werden muß, versteht sich von selbst. Sogar die Varietäten *pedunculata* und *sessiliflora* dürfen trotz ihrer nahen Verwandtschaft nicht ohne weiteres untereinander verarbeitet werden, es sei denn, daß ihre chemische Identität eigens festgestellt wird. Viel wichtiger noch ist die Wahl des Pflanzenteiles und die Art der Ernte; die frischgeschälte Eichenrinde wird in kürzester Zeit, noch ehe sie trocken ist, braun; und zwar ist es der Gerbstoff, der diese Umwandlung erfährt. Daher kommt es, daß kein Auszug getrockneter Rinden den Gerbstoff in der Form enthält, wie ihn die lebende Zelle beherbergt. Auch der im Holz abgelagerte Gerbstoff ist vom ursprünglichen verschieden. Er muß aus lebenden Pflanzenteilen gewonnen werden und zwar so rasch, daß die Enzyme ihn nicht verwandeln können.<sup>2)</sup> Welchen Schaden die Enzyme unter Umständen anrichten, lehrt das Beispiel des Cola- und Kakao-Gerbstoffes<sup>3)</sup>, der nur dann in krystallisiertem Zustande erfaßt werden

---

<sup>1)</sup> Chemie der nat. Gerbstoffe S. 18, 35, 36, 136.

<sup>2)</sup> Chemie der nat. Gerbstoffe. S. 136.

<sup>3)</sup> Ebenda 127, 128.

kann, wenn die Früchte unmittelbar nach der Ernte abgetötet werden. Es unterliegt keinem Zweifel, daß sämtliche bisherigen Untersuchungen am Eichengerbstoffe mit einem durch Kondensation oder Oxydation ganz oder teilweise veränderten Ausgangsmaterial ausgeführt worden sind. Gewiß hat es Interesse, den Gerbstoff auch in diesem Zustande, in dem ihn die Technik anwendet, kennen zu lernen, aber diese Aufgabe kann erst gelöst werden, wenn der unveränderte Grundkörper erkannt ist.

In methodischer Hinsicht lassen die geschilderten Versuche das Bestreben vermissen, die erkannten Spaltstücke oder Beimengungen abzutrennen und den eigentlichen Gerbstoff als Ganzes zu erfassen. Die mannigfaltigen Reinigungsversuche führten dazu, daß nur ein Bruchteil des ursprünglichen Gerbstoffs übrig blieb, der in seiner Zusammensetzung möglicherweise dem Hauptbestandteil keineswegs entsprach, sondern vielleicht nur unwesentliche Begleitstoffe enthielt. Die im folgenden mitgeteilten Versuche zwingen den Verdacht auf, daß gerade der für die bisherige Auffassung des Eichengerbstoffs wichtigste Befund, nämlich der Abbau zu Phloroglucin und Protocatechusäure oder Brenzcatechin, mit dem Eichengerbstoff überhaupt nichts zu tun hat, sondern auf eine dem Gerbstoff fremde Beimengung (Quercetin) zurückzuführen ist.

### **Ergebnisse dieser Arbeit.**

#### *Isolierung des Eichengerbstoffs.*

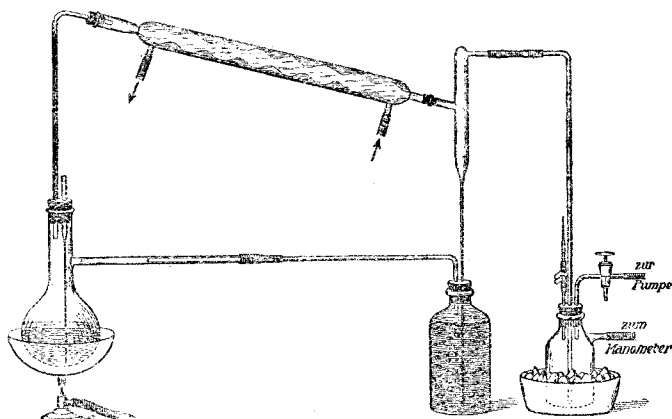
Als Ausgangsmaterial dienen selbstgeerntete junge Blätter und Triebe von *Quercus pedunculata*, die noch vor dem Verwelken abgebrüht werden, um den Gerbstoff vor der Wirkung der Blattenzyme zu bewahren. Der Gerbstoff geht völlig in die wäßrige Lösung über und wird durch neutrales Bleiacetat fast restlos gefällt,

wie die Prüfung der Mutterlauge durch Eisenchlorid ergibt. Das beständige Bleisalz wird durch kalte verdünnte Schwefelsäure zerlegt, die Gerbstofflösung erneut gefällt und der Niederschlag dekantiert. Dieser Vorgang wird wiederholt; schließlich wird der Gerbstoff durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Der anfänglich erhebliche Gehalt an freien Zuckern ist jetzt auf etwa 1 Proz. herabgesunken; ein Teil der beigemengten freien Ellagsäure bleibt mit geringen Mengen dunkelgefärbter Substanz im Bleisulfat. Die wäßrige Gerbstofflösung gibt im Extraktionsapparat einen letzten, sehr geringen Anteil von Ellagsäure an den Äther ab zusammen mit kaum wahrnehmbaren Spuren von Gallussäure sowie geringen Mengen von Quercetin und Quercetin-glucosiden.

Essigäther zieht im Dakinschen Vakuumextraktionsapparat<sup>1)</sup> noch weitere Anteile der beiden letztgenannten Substanzen aus, die insgesamt 0,03 Proz. der frischen Blätter oder 1—2 Proz. des in diesen enthaltenen Gerb-

---

<sup>1)</sup> Journ. biol. chem. 44, 512 (1920). Wir haben den Apparat mit den aus der Zeichnung ersichtlichen Änderungen benutzt und eine Vorrichtung zur Druckregulierung und zur Wiedergewinnung des abdestillierenden Extraktionsmittels angebracht.



stoffs ausmachen. Sie lassen sich krystallinisch abscheiden.

Die von Quercetin befreite Lösung wird mit Bleiacetat und Schwefelwasserstoff weiter gereinigt und eingetrocknet. Der rotgelbe Gerbstoff wird möglichst von Asche befreit. Die Ausbeute beträgt 1,4 Proz. der frischen Blätter, das sind 75 Proz. des in diesen enthaltenen gesamten Gerbstoffs. Der so vorgereinigte Eichengerbstoff enthält noch etwa 1 Proz. freie Glucose. Trotz des Verlustes von 25 Proz. fehlt kein wesentlicher Bestandteil des Gesamtgerbstoffes. Der entfernte Anteil besteht teils aus denselben dunklen Zersetzungsprodukten, die auch aus dem gereinigten Eichengerbstoffe bei längerem Stehen in Lösung, insbesondere in Gegenwart von Salzen, von selbst entstehen. Zum anderen Teile bestehen die entfernten 25 Proz. aus Eichengerbstoff, der bei den Fällungen zugleich mit den Verunreinigungen niedrigerissen wird.

Der Gerbstoff ist eine amorphe hell rotgelbe bis granatrote Masse; er ist eine starke Säure. Ein Gramm braucht zur Neutralisation 22—25 ccm  $\frac{n}{10}$ -Lauge (Äquivalentgewicht 400—450). Die spez. Drehung schwankt zwischen  $-30^{\circ}$  und  $-50^{\circ}$  in Wasser und  $-20^{\circ}$  und  $-40^{\circ}$  in Methylalkohol. Die Unterschiede scheinen von geringfügigen Beimengungen abzuhängen.<sup>1)</sup> An gebundenem Zucker wurden 3—7 Proz. ermittelt; die gebundene Ellagsäure macht 18—24 Proz. des Gewichtes aus. Obwohl diese Werte mit starken Versuchsfehlern behaftet sind, dienen sie doch zur Kennzeichnung des Eichengerb-

---

<sup>1)</sup> Versuche am Tannin und Quercitrin (s. unten) haben ergeben, daß die Drehung im höchsten Maße durch kolloide Zusätze beeinflusst wird und offenbar mit der Teilchengröße zusammenhängt. Das von Iljin [Ber. d. d. chem. Ges. 47, 958 (1914)] beobachtete Vorkommen von verschiedenen drehenden Tanninfraktionen beruht auf der Beimengung geringfügiger, die Teilchengröße beeinflussender Begleitstoffe. (K. Freudenberg und W. Szilasi, Ber. d. d. chem. Ges. 55, 2813 (1922).

stoffes und zur Beantwortung der Frage, ob er einheitlich ist oder ein Gemisch verschiedener Stoffe. Die fraktionierte Vakuum-Extraktion mit Essigsäure-Äthyl- und Methylester ergab keine Zerlegung in deutlich unterschiedene Anteile. Das gleiche gilt für die Versuche, durch stufenweise Fällung mit Bleiacetat eine Verschiebung der oben angegebenen Werte zu erreichen. Dagegen führte die oft wiederholte Fällung mit Äther aus alkoholischer Lösung zu einem greifbaren Ergebnis, indem Aciditäts-Unterschiede von 8—25 ccm  $\frac{n}{10}$  pro Gramm erreicht wurden, während die übrigen Werte auf keine wesentliche Differenzierung schließen lassen (Tabelle S. 309).

Wir deuten diese Erscheinung folgendermaßen: die wahre Acidität des Eichengerbstoffs beläuft sich auf etwa 25 ccm  $\frac{n}{10}$  für ein Gramm (Äquivalentgewicht rund 400). Die stets beigemengten Kondensationsprodukte sind schwächer sauer und reichern sich bei der Alkohol-Äther-Fällung in den am schwersten löslichen Anteilen an. Für das Verschwinden von Carboxylen bei der Kondensation werden unten noch weitere Belege beigebracht. Diese Umwandlungsprodukte sind wesentlich dunkler als der reine Eichengerbstoff und werden mit zunehmendem Kondensationsgrade in Alkohol sowie in Wasser schwerer löslich. Der Rindengerbstoff der Eiche besteht zum größten Teile aus diesen Produkten, die bei der sauren Hydrolyse zur Abscheidung von „Gerbstoffrot“ Veranlassung geben.

#### *Der Abbau des Eichengerbstoffs*

wurde zunächst mit warmer verdünnter Schwefelsäure durchgeführt; dabei werden Ellagsäure und Glucose in Freiheit gesetzt. Mit der Abtrennung der letzteren verschwindet die optische Drehung, die sich anfangs auf mehr als  $-40^{\circ}$  beläuft und zu Ende  $+2,5^{\circ}$  betragen müßte, ein Wert, der in den Versuchsfehlern verschwindet. Wenn der Abbau bei diesem Punkte anlangt, sind von

der Ellagsäure erst  $\frac{1}{8}$  abgetrennt (Tabelle S. 310). Das weist darauf hin, daß die Ellagsäure unabhängig vom Zucker an den fremden Hauptbestandteil des Eichengerbstoffs gebunden ist. Diese unbekannte Substanz, die im folgenden „Quercussäure“ genannt werden soll, läßt sich durch saure Hydrolyse nicht gewinnen; denn wenn diese bis zur Abspaltung der Ellagsäure durchgeführt wird, treten jene schwarzen Kondensationsprodukte in solcher Masse auf, daß auf eine tiefgreifende Zersetzung geschlossen werden muß.

Der alkalische Abbau, in verdünnter Lösung unter Luftabschluß in der Kälte vollzogen, führt zur völligen Loslösung der Ellagsäure. Der Rest bildet eine optisch aktive Verbindung der Glucose mit der Quercussäure, die allerdings in einen hochkondensierten, fast huminartigen Zustand übergegangen ist. Dieser Versuch bestätigt, daß der Zucker nicht mit der Ellagsäure verbunden ist, sondern unmittelbar an der Quercussäure haftet; und zwar liegt eine echte Glucosid-(Halbacetal)-Bindung zwischen der Aldehydgruppe der Glucose und einem phenolischen oder alkoholischen Hydroxyl der Quercussäure vor, denn wenn diese mit einem Carboxyl in Esterbindung mit der Glucose stände (Tanninbindung), so müßte diese Bindung nach allen bisherigen Erfahrungen durch kalte Alkalien gelöst werden. Die starke Linksdrehung des restlichen Glucosides, sowie des Eichengerbstoffs selbst, die Säure-empfindlichkeit der Zuckerbindung und ihre Alkali-beständigkeit sind übereinstimmende Anzeichen für echte Glucosidbindung.

Zwischen Ellagsäure und Quercussäure ist dagegen eine Esterbindung (Depsidbindung) anzunehmen. Zu diesem Schlusse führt die titrimetrische Feststellung, daß bei der Spaltung des Eichengerbstoffs auf jedes Molekül Ellagsäure eine Carboxylgruppe in Freiheit gesetzt wird. Ob die Quercussäure oder die Ellagsäure das Carboxyl zur Esterbindung mit einem Hydroxyl der anderen Komponente hergibt, ist unentschieden. Die

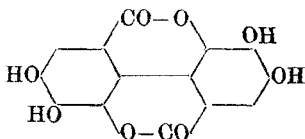
Depsidbindung ist, wie zu erwarten, durch Alkali leicht, durch Säure weniger glatt zu lösen.<sup>1)</sup>

Tannase wirkt so langsam ein, daß zunächst eine Untersuchung über die Meßbarkeit des Enzyms, über seine Wirkungsweise und die Herstellung kräftigerer Präparate angestellt werden mußte.<sup>2)</sup> Mit verbessertem Rüstzeug konnte alsdann der Spaltversuch durchgeführt werden. Nach Entfernung von Ellagsäure, Zucker, Tannase und Mineralbestandteilen wurde nun die gesuchte, amorphe

### *Quercussäure*

in gutem Zustande gefaßt. Sie gibt mit Säuren, Alkalien und Tannase keine Spaltstücke mehr ab. Rechnet man vom Eichengerbstoff freien Zucker und Mineralbestandteile (zusammen 2—3 Proz.), gebundene Ellagsäure (gegen 25 Proz.) und gebundene Glucose (gegen 7 Proz.) ab, so müßten etwa 65 Proz. Quercussäure erwartet werden; da aber im Eichengerbstoff bereits ein Teil der Quercussäure (nach höchst unsicherer Schätzung 10—20 Proz.) in kondensierter Form vorliegt und diese Begleitstoffe bei der Reinigung der Quercussäure entfernt werden, ist mit nicht mehr als etwa 55 Proz. Quercussäure zu rechnen. Erhalten wurden 40 Proz. Rohmaterial. Die Ausbeute an gereinigter Quercussäure beträgt jedoch knapp die Hälfte des zu erwartenden Wertes; das kommt daher, daß die Trennung von den Tannase- und Mineralbestandteilen überaus verlustreich ist, und ferner

<sup>1)</sup> Die Ellagsäure



ist als zweibasische Carbonsäure anzusehen, da sie in wäßrigem Alkali ihre Lactonbindungen auf der Stelle öffnet. Vgl. Anm. S. 300.

<sup>2)</sup> K. Freudenberg und E. Vollbrecht, Zeitschr. f. physiol. Chem. 116, 277 (1921).

daher, daß während der langen Zeit, die der Abbaueversuch beansprucht, ein großer Teil der Quercussäure in dunkle, schwerer lösliche Kondensationsprodukte übergeht, die bei der Reindarstellung entfernt werden. Trotz der geringen Ausbeute an reiner Quercussäure betrachten wir diese als den einzigen Bestandteil neben Ellagsäure und Glucose. Natürlich muß auf das Vorkommen weiterer Spaltstücke nach wie vor geachtet werden.

Die Quercussäure ist eine optisch inaktive, amorphe Substanz von rotgelber Farbe und Gerbstoffnatur. 1 g braucht zur Neutralisation etwa 26 ccm  $\frac{n}{10}$ -Lauge (Äquivalent 370—400); Eisenchlorid erzeugt eine blauschwarze Färbung. Alkalien verändern sie auch bei Luftabschluß, ebenso, aber langsamer, heiße, verdünnte Säuren; dabei treten die vielfach erwähnten schwarzen Zersetzungsprodukte und Abscheidungen auf. Die Kalischmelze hat bisher keine faßbaren Spaltstücke, jedenfalls kein Phloroglucin ergeben.

### *Konstitutionsfragen.*

Ungelöst bleibt vorläufig die Frage, ob die Glucose im stöchiometrischen Verhältnisse am Molekül des Eichengerbstoffs teilnimmt, oder ob dieser Naturstoff das Gemenge eines glucosefreien Stoffes mit einem Glucoside ist. Die letztere Annahme macht allerhand Schwierigkeiten und läßt sich bis jetzt durch keinen Beweis stützen.

Die Quercussäure (Äquivalentgewicht 370—400) müßte mit 2 Äquivalenten an Ellagsäure (Molekulargewicht 302; 2 Carboxyle) gebunden sein; da durch die Bindung von den 4 $\frac{2}{3}$  vorhandenen Carboxylen nur eines verbraucht wird, müssen die 2 Äquivalente der Quercussäure untereinander verbunden sein. Es käme ihr demnach ein Molekulargewicht von 800 zu. Dieses Depsid der Quercussäure und der Ellagsäure (1100; 3 Carboxyle) wäre etwa mit dem gleichen Teile seines Glucosids

(1260; 3 Carboxyle) vermischt; ein solches Produkt würde in Acidität, Ellagsäure- und Zuckergehalt dem Eichengerbstoff entsprechen. Die Berechnung geht von der Vorstellung aus, daß die beiden Anteile, der glucosehaltige und -freie, einander außerordentlich nahe stehen müssen, weil sonst nicht erklärlich wäre, warum mit keinen Mitteln eine Trennung dieser Anteile zu erzielen ist.

Sehen wir dagegen den Eichengerbstoff als im wesentlichen einheitlich an (nur vermischt mit seinen eigenen Carboxyl-ärmeren Kondensationsprodukten), so müssen wir ihm ein Molekulargewicht von etwa 2300 und 6 freie Carboxyle zusprechen. Das Molekül enthielte alsdann 1 Mol Glucose (180) und 2 Mole Ellagsäure (je 302), der Rest des Moleküls wäre die Quercussäure vom Molekulargewicht 1500—1600 mit 4 Carboxylen. Die Quercussäure trägt die Glucose an einem ihrer Hydroxyle; sie ist verestert mit 2 Molekülen Ellagsäure, wobei dahingestellt bleibt, ob diese oder die Quercussäure die 2 Carboxyle zur Esterbildung hergibt.

Eine Verbindung von 1 Mol Quercussäure (Molgew. 1500; C 50,2, H 3,6) mit 2 Mol Ellagsäure (Hydratform,  $C_{14}H_8O_8 \cdot 2H_2O$ ) und 1 Mol Glucose, vermindert um 3 Mole Wasser und vermischt mit 2 Proz. freier Glucose würde die Zusammensetzung C 50,1, H 3,5 haben. Der Kohlenstoffgehalt des Eichengerbstoffs (C 49,9, H 4,2) stimmt damit überein, der Wasserstoff wurde dagegen um mehr als  $\frac{1}{2}$  Proz. höher gefunden. Diese Differenz scheint uns über die durch Mineralbestandteile, die amorphe Beschaffenheit und Zersetzlichkeit der Substanzen verursachte Unsicherheit der Analyse hinauszugehen und muß im Auge behalten werden. Entweder ist uns ein beigemengter und gebundener Anteil entgangen, oder die Quercussäure wird während der langen Abbaureaktion teilweise dehydriert.

Die Quercussäure ist der Vertreter einer durchaus neuen Gerbstoffklasse, auch durch ihre Depsidbildung mit der Ellagsäure und die Art der Kombination mit Glucose nimmt sie eine gesonderte Stellung unter den bisher bekannten Gerbstoffen ein.

*Die präparative Bereitung der Quercussäure.*

Obwohl noch zahlreiche Fragen über die Bindungsverhältnisse im Eichengerbstoffe zu lösen sind, liegt der Schwerpunkt der weiteren Forschung bei der Quercussäure. Das Abbauverfahren mit Tannase ist jedoch so schleppend, daß eine ersprießliche Weiterarbeit mit diesem Hilfsmittel ausgeschlossen ist. Wir haben daher die Wirkung des lebenden Pilzes auf den gelösten Eichengerbstoff untersucht. Schon vor mehr als 50 Jahren hat van Tieghem<sup>1)</sup> gefunden, daß Tannin durch minimale Mengen eines in der Lösung wachsenden *Aspergillus-Mycels* gespalten wird. In der Lösung unseres gereinigten Eichengerbstoffes war der Pilz allerdings nicht in befriedigender Weise zum Wachstum zu bringen. Ein besseres Ergebnis wurde nach Zusatz von Calcium-, Strontium- oder Cadmium-Acetat, sowie von abgestorbener Tannase erzielt. Einfacher ist es, dem Eichengerbstoffe von vornherein einige Prozente Mineralsubstanz zu belassen. Auch die Quercetin-Glucoside werden dabei zerlegt — eine Wirkung, die übrigens auch mit Tannase selbst erzielt werden kann.<sup>2)</sup> Dieses Verfahren bedeutet eine große Verbesserung gegenüber der Spaltung mit isolierter Tannase; sein Nachteil besteht vorerst noch in der langen, viele Wochen beanspruchenden Reaktionsdauer, die dazu führt, daß ein erheblicher Teil der Quercussäure in das dunkle Kondensationsprodukt umgewandelt wird, so daß auch hier die Ausbeute an reiner Quercussäure nur 20 Proz. des Eichengerbstoffs, also etwa 40 Proz. der möglichen, beträgt.

Die so gewonnene Quercussäure *stimmt in jeder Hinsicht mit der durch Tannase bereiteten überein*; der lebende Pilz verändert sie also nicht.

---

<sup>1)</sup> Ann. scienc. nat. (5) Botanique 8, 210 (1867).

<sup>2)</sup> K. Freudenberg, Naturwiss. 8, 303 (1920); K. Noack, Zeitschr. f. Bot. 13, 179 (1921); K. Freudenberg und H. Walpuski, Ber. d. d. chem. Ges. 54, 1696 (1921).

Diese Feststellung ist für die Weiterarbeit maßgebend. Denn nachdem sich gezeigt hatte, daß in den Fruchtbechergallen von *Quercus pedunculata* (Knoppfern) der gleiche Eichengerbstoff vorkommt, wurde diese weit ergiebigere Quelle für die Bereitung der Quercussäure herangezogen. Man kann entweder wäßrige Knoppfernauszüge durch den Pilz zerlegen oder besser die angefeuchteten Knoppfern vom Pilze durchwachsen lassen. Damit nähert sich unser Bereitungsverfahren der technischen Fermentation der Galläpfel. Dabei wird die Quercussäure in wesentlich besserer Ausbeute gewonnen.

*Der Gerbstoff aus Quercus sessiliflora.*

Der Blattgerbstoff der zweiten einheimischen Eiche *Quercus sessiliflora*, ist mit dem der Varietät *pedunculata* identisch. Weil der Verdacht aufkommen konnte, daß der Gerbstoff bei der Bereitung unter der Wirkung des heißen Wassers bereits Zucker oder Ellagsäure abspaltet, wurde eine Probe frischer Blätter mit Aceton extrahiert und sofort unter Vermeidung jeglicher Erwärmung aufgearbeitet. Das Ergebnis war das gleiche wie nach dem bisherigen Verfahren. Auch die frischen Blattgallen der gleichen Eiche enthalten denselben Gerbstoff.<sup>1)</sup>

Eine im Herbst entnommene Rindenprobe der gleichen Eiche war in Drehung und Zuckergehalt von den Blätter- und Knoppferngerbstoffen nicht unterschieden, dagegen stand sie in der Acidität und dem Ellagsäuregehalt hinter diesen zurück. Wir erklären diese Erscheinung mit teilweisem enzymatischem Abbau und vorgeschrittener Kondensation. Eine Gerbstoffprobe aus verdorbenen Knoppfern zeigte dieselbe Eigentümlichkeit.

Obwohl der in richtiger Weise herauspräparierte Gerbstoff der Eichenblätter und -gallen durch verdünnte

---

<sup>1)</sup> Also keinen Gallussäure-gerbstoff nach Art der Galläpfeltannine. Vgl. hierzu M. Nierenstein, Journ. chem. soc. 115, 1174 (1919).

Säuren mit der Zeit in schwarze kohlige Massen umgewandelt wird, kann man ihn nicht zu den „Gerbstoffrot“- oder „Phlobaphen“-bildenden Gerbstoffen zählen. Sobald der Gerbstoff jedoch die von Aciditätsverminderung begleitete Umwandlung erfahren hat, tritt die Abscheidung rotbrauner oder schwarzer Massen in den Vordergrund. Diese Erscheinung war wiederum in ausgeprägtem Maße bei dem Gerbstoff der Rinde und der verdorbenen Knoppeln zu beobachten. Der Holzgerbstoff der Edelkastanie stimmt mit dem unversehrten Eichengerbstoff überein<sup>1)</sup>; gänzlich anderer Art ist jedoch der Gerbstoff der vorderasiatischen Eiche *Quercus infectoria*, den wir als „Türkisches Tannin“ (Gallussäureester der Glucose) aus den Aleppogallen kennen.<sup>2)</sup>

### Beschreibung der Versuche.<sup>3)</sup>

#### 1. Darstellung des Eichengerbstoffs aus den Blättern von *Quercus pedunculata*.

20 kg junge, weiche Triebe, in der 2. Maihälfte in Holstein gepflückt, wurden 2—3 Stunden nach der Ernte in einem Kupferkessel in 50 Liter kochendes Wasser eingetragen und unter Umrühren 10 Minuten im Sieden gehalten. Die Flüssigkeit wird durch ein Haar- oder Kupferdrahtsieb abgeseiht, und der Rückstand noch 2mal mit lauwarmem Wasser nachbehandelt. Nach dieser Operation geben die Triebe bei längerer Extraktion mit heißem Wasser nur noch Spuren von mit Bleiacetat fällbaren Substanzen ab. Die vereinigten trüben Auszüge werden noch warm mit einem Überschuß von wäßriger Bleiacetatlösung versetzt. Der Bleinieder-

---

<sup>1)</sup> K. Freudenberg und H. Walpuski, Ber. d. d. chem. Ges. 54, 1695 (1921).

<sup>2)</sup> E. Fischer und K. Freudenberg, Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2485 (1914).

<sup>3)</sup> An einem Teile der Untersuchung hat Herr E. Weber mitgewirkt.

schlag setzt sich innerhalb 24 Stunden gut ab. Nach dieser Zeit wird die überstehende klare Flüssigkeit abgehebert und das Bleisalz auf Filterpressen zu einem festen Kuchen zusammengepreßt. In dieser Form ist dasselbe nach Zusatz von Toluol unter Luftabschluß im Dunkeln monatelang haltbar. 20 kg frische Triebe ergeben etwa 2,5—3 kg solcher Bleipaste, die ungefähr 330 g Gerbstoff enthalten. Das Bleisalz wird in kleinen Portionen mit viel Wasser angerieben und mit sehr verdünnter Schwefelsäure in gelindem Überschuß kalt zerlegt. Vom abgeschiedenen Bleisulfat wird filtriert und das Filtrat von neuem mit einem Überschuß von Bleiacetatlösung versetzt. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Dekantieren mit sehr viel Wasser gut ausgewaschen und in gleicher Weise wie zuerst zerlegt. Um an Mineralstoffe gebundene Ellagsäure in Freiheit zu setzen, werden zu der durch ausgeschiedene Ellagsäure häufig getrübten Lösung einige Kubikzentimeter verdünnte Schwefelsäure gegeben, bis die Lösung kongosauer ist. Die Ellagsäure wird abfiltriert und die Lösung in einem Extraktionsapparate von 2 Liter Fassungsvermögen erschöpfend ausgeäthert, was je nach der Leistungsfähigkeit des Apparates bis zu 100 Stunden dauert.

#### *Der Ätherextrakt*

wird mit 50 ccm heißem Wasser aufgenommen, nach dem Erkalten wird filtriert. Der ungelöste Teil wird mit kaltem Alkohol ausgewaschen, der Ellagsäure (etwa 1 g) ungelöst läßt.<sup>1)</sup> Die vereinigten Filtrate werden an

---

<sup>1)</sup> Zur weiteren Reinigung wird die Ellagsäure zweckmäßig mit Ammoniumcarbonatlösung gewaschen, die braune Beimengungen herauslöst. Die so gewonnene, schon recht reine Ellagsäure enthält noch 2 Moleküle Krystallwasser; die durch Wägung gefundene Zahl muß demnach um 10 Proz. vermindert werden. Die im folgenden mitgetheilten Angaben über Ellagsäure beziehen sich stets auf solcherart vorgereinigte krystallwasserfreie Substanz. Bei diesen Bestimmungen ist stets darauf Bedacht genommen, daß im Wasser

der Luft zum Syrup eingedunstet und setzen beim längeren Stehen im geschlossenen Gefäß über Alkohol Krystallnadeln ab. Die diese einschließende Mutterlauge läßt sich mit Essigäther (100 ccm) entfernen. Die Krystalle wiegen 2,7 g. Sie erwiesen sich als ein Gemisch von Ellagsäure (0,5 g) mit Pentosiden und Hexosiden des Quercetins. Beschreibung und Trennung folgen weiter unten. Aus der Essigätherlösung ließ sich noch 1 g freies Quercetin herausarbeiten. In dem Ätherextrakt befanden sich außerdem noch 10—12 g nichtkrystallisierender Substanzen, die zum großen Teil aus Fett, im übrigen aus gerbstoffartigen Anteilen bestanden.

Die *ausgeätherte Lösung* wurde nunmehr unter vermindertem Druck 48 Stunden im Dakinschen Extraktionsapparat<sup>1)</sup> mit Essigäther erschöpft.

#### *Der Essigäther-extrakt.*

Der Essigäther nahm unter den geschilderten Umständen zunächst stark gelb gefärbte Anteile auf. Die Farbe des überfließenden Essigäthers wurde immer heller und blieb schließlich gleichmäßig schwach gelb. Insgesamt waren aufgenommen 22 g Substanz, die zum

---

gelöste Ellagsäure durch Äther nur dann vollständig aufgenommen wird, wenn durch Zusatz einer geringen Menge freier Schwefelsäure die fast immer anwesenden Mineralbestandteile, die die Ellagsäure sehr hartnäckig festhalten, unschädlich gemacht werden. Das gebräuchlichste Krystallisationsmittel für Ellagsäure ist Pyridin, daneben läßt sich auch Glykol verwenden. In 80prozentigem Glycerin löst sich Ellagsäure in der Wärme erheblich; sehr verdünnte Lösungen bleiben beim Erkalten zunächst klar. In diesem Zustande konnte die Säure titriert werden. 0,0560 g entwässerte Säure brauchten 14 ccm  $\frac{n}{40}$ -Natronlauge, ein Gramm demnach 62,5  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.  $C_{14}H_6O_8$  verlangt für 2 Mol. Natronlauge je 1 g 66 ccm. Demnach scheinen die Laktonbindungen der Ellagsäure in Gegenwart des Alkalis augenblicklich geöffnet zu werden; oder es haben 2 Phenolhydroxyle ausgeprägt saure Eigenschaft angenommen.

<sup>1)</sup> Journ. biol. Chem. 44, 512 (1920). Dieser Apparat bewährt sich auch bei der Extraktion mit Äther unter gewöhnlichem Druck, insbesondere bei der Verarbeitung großer Flüssigkeitsmengen.

weitaus größten Teile aus Gerbstoff bestand und nach der Überführung in konzentrierte wäßrige Lösung im Verlauf von mehreren Tagen 2,5 g eines Gemisches von Pentosiden und Hexosiden des Quercetins in krystallisiertem Zustande absetzte. Das Filtrat wurde erneut mit Essigäther extrahiert, bis dieser nach anfänglicher starker Gelbfärbung gleichmäßig schwach gefärbt überging. Der in dem Wasser zurückgebliebene Gerbstoff wird weiter unten besprochen werden. (Tabelle, S. 308).

Das aus dem Essigäther-extrakt gewonnene Gemisch der Quercetinglucoside wurde erst aus Methylalkohol, dann aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Die Drehung betrug im Alkohol  $[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = -8,4^\circ$ . Es lieferte bei der sauren Hydrolyse etwa 1 Mol Quercetin. 0,4416 g, bei  $100^\circ$  und 1 mm getrocknet, ergaben 0,2648 g Quercetin. Gef. 60 Proz. Quercetin. Für ein Monoglucosid werden berechnet 65 Proz. Das abgespaltene Quercetin wurde als Acetylderivat identifiziert. Der in Freiheit gesetzte Zucker wog bei  $100^\circ$  und 1 mm getrocknet 0,16 g = 36 Proz.; ber. 39 Proz. Die Drehung betrug  $[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = +38^\circ$ . Gegen Fehlingsche Lösung verhielt er sich wie Glucose. Die Pentosenbestimmung ergab, daß das Zuckergemisch 19 Proz. Pentose enthielt. Methylpentose fand sich nicht. Das Osazon krystallisierte, war aber nicht zu reinigen. Wir vermuten, daß der Zucker zur Hauptsache aus Glucose besteht.

Wenn es sich darum handelt, Quercetin-glucoside, Quercetin und Ellagsäure nebeneinander zu bestimmen, so empfiehlt sich zunächst, die Glucoside durch warmes Wasser, das Quercetin und Ellagsäure zum größten Teil ungelöst läßt, herauszulösen. Das Gemisch von Quercetin und Ellagsäure wird mit kaltem Glycol, Formamid oder warmem Acetonitril behandelt, in welchen Lösungsmitteln die Ellagsäure so gut wie unlöslich ist. Quercetin krystallisiert besonders schön aus Acetonitril beim langsamen Verdunsten. Zu seiner Identifizierung wurde es mit Pyridin und Essigsäureanhydrid in die Pentacetyl-

verbindung übergeführt. Diese schmolz nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol bei  $193^{\circ}$  (Mischprobe).

Will man eine Gerbstofflösung auf gebundenes Quercetin prüfen, so erhitzt man sie mit 2,5prozentiger Schwefelsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade. Die unfiltrierte Lösung wird einige Stunden mit Äther extrahiert, der das stets nur in geringer Menge auftretende Quercetin vollständig, die Ellagsäure nur teilweise aufnimmt. Der Ätherauszug wird mit Wasser aufgenommen, das ein Gemisch von Quercetin und Ellagsäure ungelöst läßt. Dieses wird in der angegebenen Weise auf Quercetin verarbeitet.

Einige Versuche am Quercitrin (Quercetin-Rhamnosid), die im Anschluß an diese Untersuchung angestellt wurden, ergaben eine eigentümliche Abhängigkeit der spez. Drehung von kolloider Gerbstoffbeimengung.

$$\text{Quercitrin } [\alpha]_{\text{Hg gelb}} \text{ in Alkohol} = \frac{-2,76 \times 5}{1 \times 0,1872} = -73,5^{\circ} (\pm 1^{\circ}).$$

$$[\alpha]_{\text{Hg gelb}} \text{ in Wasser} = \frac{-0,67 \times 20 \text{ ccm}}{2 \times 0,0536} = -125^{\circ} (\pm 7^{\circ}).$$

Zur Polarisation in Wasser wurde das Quercitrin heiß gelöst, nach dem Erkalten filtriert und in der Lösung der Gehalt an Quercitrin bestimmt.

Als zur alkoholischen Lösung optisch inaktive Quercussäure (die gleiche Menge wie das in Lösung befindliche Quercitrin) gegeben wurde, änderte sich die Drehung nicht. In Wasser stieg sie dagegen bedeutend.

In Wasser, das 0,24 Proz. Quercussäure enthielt, zeigte

$$\text{Quercitrin } [\alpha]_{\text{Hg gelb}} = \frac{-0,85 \times 20 \text{ ccm}}{2 \times 0,0536} = -159^{\circ} (\pm 10^{\circ});$$

in Wasser, das 1 Proz. Quercussäure enthielt, drehte

$$\text{Quercitrin} = \frac{-0,42 \times 20 \text{ ccm}}{1 \times 0,0536} = -157^{\circ} (\pm 14^{\circ}).$$

Quercitrin läßt sich aus seiner Lösung in Wasser im Extraktionsapparat ziemlich schnell in Äther überführen. Unter den Bedingungen der warmen alkalischen Gerbstoffspaltung (S. 310) bleibt das Quercitrin unverändert.

1 g Quercitrin braucht zur Neutralisation gegen Lackmus etwa 6 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Ausführung d. Titration: Zeitschr. f. phys. Chem. **116**, 281 (1921).

Wenn es sich darum handelt, den Eichengerbstoff auf möglichst einfache Weise darzustellen, so kann die Ätherextraktion unterbleiben und der angesäuerte Gerbstoffextrakt unmittelbar mit Essigäther ausgezogen werden.

*Weiterverarbeitung der mit Äther und Essigäther erschöpften Gerbstofflösung.*

Der in der Lösung verbliebene Essigäther wird bei Unterdruck entfernt und alsdann die Schwefelsäure möglichst genau mit sehr verdünntem Bariumhydroxyd ausgefällt, wobei ein Überschuß an Baryt sorgfältig zu vermeiden ist. Der durch Bariumsulfat getrübbten Lösung wird solange Bleiacetat in kleinen Portionen zugegeben, bis der jeweils entstehende Niederschlag rein gelb gefärbt ist. Nunmehr wird filtriert und das klare Filtrat mit soviel Bleiacetat versetzt, bis schätzungsweise ein Zehntel des Gerbstoffes niedergeschlagen ist. Hierzu sind bis 330 ccm einer 10prozentigen Bleiacetatlösung nötig. Ohne zu filtrieren wird in dieses Gemisch von Bleisalz und Gerbstofflösung zuerst in der Kälte, dann bei 40° Schwefelwasserstoff bis zur völligen Fällung des Bleis eingeleitet. Durch diese Behandlung wird die Hauptmenge der Verunreinigungen niedergerissen, gleichzeitig aber die Ausbeute an Gerbstoff beeinträchtigt.<sup>1)</sup> Vom Bleisulfid wird filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Vor der völligen Konzentration wird erneut etwa noch wahrnehmbare Schwefelsäure entfernt. Jetzt wird völlig eingetrocknet. Die

---

<sup>1)</sup> Wie bedeutend die Verluste durch Adsorption an das Bleisulfid sind, lehrt folgender Versuch: 20 g Gerbstoff werden in 200 ccm Wasser gelöst und mit Bleiacetat in geringem Überschuß ohne Verlust gefällt. Das Bleisalz wird auf dem Saugfilter gesammelt und ausgewaschen, wie es zur Entfernung des Zuckers nötig ist. Dann wird es in 500 ccm Wasser fein aufgeschwemmt und zuerst kalt, dann bei 40° mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Einengen und Trocknen werden von den 20 g Ausgangsmaterial nur 12 g zurückerhalten.

gelb bis rotbraune spröde Masse wird fein zerrieben, im Vakuum-Trockenschrank völlig entwässert und zwecks Entfernung der Aschen in 750 ccm absolutem Alkohol gelöst. Dabei bleiben dunkelgefärbte aschereiche Verunreinigungen zurück. Vom Filtrat werden 10 ccm abgenommen und mit Wasser verdünnt. Aus dieser Lösung wird der Gerbstoff mit reinstem Bleiacetat gefällt, der Niederschlag abfiltriert, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gründlich ausgewaschen und in Alkohol aufgeschwemmt. Der Hauptportion wird nunmehr 1 ccm 50prozentige Schwefelsäure und soviel trockener Äther (etwa 1,5 Liter) zugesetzt, bis schätzungsweise 2—3 Proz. der Gesamtmasse flockig ausgeschieden sind. Dem Filtrat wird nunmehr das in Alkohol aufgeschlämmte Bleisalz zur Bindung der freien Schwefelsäure zugegeben. Nach erneuter Filtration wird Alkohol und Äther im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff zur Entfernung letzter Spuren des Bleis behandelt. Nach der Filtration wird unter vermindertem Druck und wiederholtem Wasserzusatz eingeengt und der Gerbstoff schließlich im Exsiccator zur Trockne gebracht.

## **2. Der Eichengerbstoff.**

Es hinterbleibt ein rotgelber Gerbstoff, der weniger als 1 Proz. Asche (als Sulfat bestimmt) enthält. Die Ausbeute an exsiccatorgetrockneten Gerbstoff beträgt etwa 300 g (275 g wasserfrei); das sind 75 Proz. des Gesamtgerbstoffes. Dieses im folgenden als Eichengerbstoff bezeichnete Produkt enthält noch 1—2 Proz. freie Glucose. Sie wird bestimmt, indem etwa 1 g entwässerter Gerbstoff in 150—200 ccm Wasser mit 10 g Hautpulver, das zuvor 10 Stunden in 100 ccm Wasser gequollen war, durch 24stündiges Schütteln entgerbt werden. Die über Talk filtrierte Flüssigkeit wird mit Bleiacetatlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht und alle eisenchlorid-färbenden Anteile entfernt sind, erneut

filtriert, mit Schwefelwasserstoff entbleit und im Vakuum eingengt. Die Glucose wird durch Titration und Polarisation bestimmt. Durch Kontrollversuche an Gemischen von zuckerfreiem Gerbstoff mit sehr wenig Glucose haben wir uns überzeugt, daß dieses Bestimmungsverfahren ausreichend genau ist.

Der Eichengerbstoff ist amorph und löst sich in kaltem Wasser leicht mit stark saurer Reaktion. Alkohol, Methylalkohol und Aceton lösen ihn in der Kälte, in Äther und Essigäther ist er so gut wie unlöslich. Der Gerbstoff ist methoxylfrei. Mit verdünnter alkoholischer Ferri-chloridlösung entsteht eine Blaufärbung. Die sehr verdünnte wäßrige Lösung gibt mit Natriumnitrit und  $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure die Farbenreaktion der gebundenen Ellagsäure.<sup>1)</sup>

20 cem der 1 prozentigen wäßrigen Lösung verbrauchen bis zur neutralen Reaktion auf Lackmuspapier (Tüpfelprobe)<sup>2)</sup> 18 cem  $\frac{n}{40}$ -Lauge, für 1 g sind demnach 22,5 cem  $\frac{n}{10}$  nötig. Die Bestimmung der spez. Drehung ist durch die starke Färbung des Gerbstoffes erschwert; wir verwenden eine starke Quecksilberdampflampe mit vorgelegtem gelbem Lichtfilter, das nur die gelben Hg-Linien durchläßt.<sup>3)</sup>

$$[\alpha]_{\text{Hg gelb}} \text{ in Methylalkohol} = \frac{-0,37 \times 13,7}{1 \times 0,2000 \times 0,84} = -30^{\circ} (\pm 4^{\circ})$$

$$[\alpha]_{\text{Hg gelb}} \text{ in Wasser} = \frac{-0,13 \times 100}{1 \times 0,333 \times 1} = -39^{\circ} (\pm 10^{\circ}).$$

Zur Analyse wurde unter 1 mm bei 100° getrocknet. Da im Platinschiffchen verbrannt wurde, ließ sich der Aschegehalt unmittelbar bestimmen.

0,1897 g (mit 0,0004 g Asche, also 0,1893 g Subst.): 0,3458 g CO<sub>2</sub>; 0,0698 g H<sub>2</sub>O; 0,1515 g (mit 0,0005 g Asche, also 0,1510 g Subst.): 0,2762 g CO<sub>2</sub>; 0,0576 g H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> Vgl. K. Freudenberg, Chemie der natürlichen Gerbstoffe S. 21.

<sup>2)</sup> K. Freudenberg und E. Vollbrecht, Zeitschr. f. physiol. Chem. 116, 281 (1921).

<sup>3)</sup> Das Lichtfilter besteht aus einer Lösung von 15 g Kaliumbichromat, 3,5 g Kupfersulfat und 1 cem Schwefelsäure in 300 cem Wasser.

Gef.: C	49,83	49,87
H	4,13	4,27

Zur Bestimmung der gebundenen Ellagsäure werden 2 g des bei 100° im Vakuum entwässerten Gerbstoffes in 20 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Wasserstoff gesättigt und unter Luftabschluß mit 30 ccm n-Natronlauge, die ebenfalls mit Wasserstoff gesättigt ist, versetzt. Nach 3stündigem Erwärmen auf 70° in einer Wasserstoffatmosphäre wird so lange n-Schwefelsäure zugegeben, bis das Gemisch mineralsauer reagiert. Aus der abgekühlten Lösung scheidet sich der größte Teil der abgespaltenen Ellagsäure ab. Das Filtrat wird mit Äther erschöpft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und das Ungelöste auf dasselbe Filter gebracht wie die erst gewonnene Ellagsäure. Als dann wird mit Ammoniumcarbonatlösung gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,5 g wasserhaltiger Substanz = 23 Proz. wasserfreier.

Zur Bestimmung des gebundenen Zuckers wird 0,5–1 g bei 100° im Vakuum getrockneter Gerbstoff in der 100fachen Menge 2 prozentiger Schwefelsäure 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Als dann wird die Schwefelsäure mit Bariumhydroxylösung genau ausgefällt und der Zucker wie oben der freie Zucker bestimmt. Vom Ergebnis müssen 1–2 Proz. Zucker abgezogen werden, die auf den freien Zucker entfallen. An gebundenem Zucker wurden stets 3–7 Proz. festgestellt. Aus dem in freiem Zustande dem Gerbstoffe beigemengten Zucker sowohl wie dem durch saure Hydrolyse daraus abgespaltenen wurde Glucosazon bereitet.

### 3. Versuche, den Eichengerbstoff ohne Spaltung zu zerlegen.

#### a) Versuche mit Essigsäure-äthyl- und Methylester.

90 g Gerbstoff wurden in 900 ccm Wasser gelöst und im Vakuum-Extraktionsapparat zunächst 40, dann 20 Stunden mit Essigsäure-methylester extrahiert, die erste Extraktion ergab 36 g, die zweite 18 g. Diese Fraktionen wurden in Wasser aufgenommen, bei Unterdruck konzentriert und eingetrocknet. Sie waren methoxylfrei. In der extrahierten Lösung blieben 35 g zurück. Die folgende Tabelle enthält die an diesen Fraktionen gemachten Feststellungen in den 3 letzten Vertikalspalten. In der ersten Vertikalspalte sind die Ergeb-

nisse beigefügt, die an dem auf Seite 301 beschriebenen, in den Essigäther übergegangenen Gerbstoffe ermittelt wurden, nachdem er von Quercetin-glucosiden befreit war. Die Menge dieser Fraktion beträgt, auf die 90 g angewendeten Gerbstoff umgerechnet, 6 g.

Menge in g . . .	6	36	18	35
Acidität in ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH pro 1 g .	22,5	25	22,5	22,5
$[\alpha]_{\text{Hg}}$ gelb in Methylalkohol . . . .	$-24^{\circ} (\pm 5^{\circ})$	$-43^{\circ} (\pm 10^{\circ})$	$-51^{\circ} (\pm 10^{\circ})$	$-40^{\circ} (\pm 10^{\circ})$
Freier Zucker in Proz. . . . .	0	0	0	—
Geb. Zucker in Proz.	5	3,3	1. Best. 3 2. „ 4	—
Ellagsäure in Proz.	18	22	23,5	—

b) *Versuche mit Bleiacetat.*

15 g Gerbstoff wurden in 150 ccm Wasser mit 20 ccm einer 10 prozentigen Bleiacetatlösung versetzt. Die entstandene Vorfällung enthielt 2 g Gerbstoff und wurde verworfen. Im Filtrat (250 ccm) wurde der Gerbstoff mit 250 ccm Bleiacetatlösung vollständig niedergeschlagen. Ohne zu filtrieren wurde mit 500 ccm 50 prozentiger Essigsäure versetzt, wobei ein Teil des Bleisalzes in Lösung ging. Der Niederschlag wurde abfiltriert und als Fällung I verarbeitet. Das Filtrat wurde mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt und erneut mit viel Bleiacetat gefällt, bis auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entstand. (Fällung II.) Die Fällungen I und II wurden gut ausgewaschen, in viel Wasser suspendiert und bei  $40^{\circ}$  mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Filtrate vom Bleisulfid wurden bei Unterdruck auf 300 ccm eingengt und im Apparat ausgeäthert. Der Äther nahm kaum etwas auf. Eintrocknet wog Fraktion I 3,7 g, II 4 g. Der Gesamtverlust beträgt demnach ein Drittel, das zur Hauptsache im Bleisulfid bleibt. Die Präparate sind etwas heller als das Ausgangsmaterial;

die Acidität beider ist genau wie beim Ausgangsmaterial, die Drehung vielleicht ein wenig höher,  $[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = -48^{\circ}$  ( $\pm 10^{\circ}$ ). Auch der Ellagsäuregehalt ist der gleiche (22 und 23 %).

c) *Fraktionierte Fällung des Eichengerbstoffes aus seiner alkoholischen Lösung mit Äther.*

20 g desselben Gerbstoffs wurden in 30 ccm absolutem Alkohol in gelinder Wärme gelöst und nach dem Erkalten mit 300 ccm wasserfreiem Äther versetzt. Der Niederschlag wurde abgesondert und mit Alkohol-Äther (1:10) nachgewaschen. Dasselbe Verfahren wurde noch zweimal an dem Niederschlage wiederholt. Der Niederschlag (a) wurde bei Seite gestellt, die vereinigten Filtrate wurden bei Unterdruck eingeeengt, in Wasser aufgenommen und eingetrocknet (8 g; Fraktion III). Der Niederschlag a wurde in 30 ccm Alkohol gelöst, wobei jetzt einige Gramm schwarz-grünen Materials ungelöst blieben, die verworfen wurden. Das Filtrat wurde mit 120 ccm Äther versetzt, der Niederschlag mit Alkohol-Äther (1:4) nachgewaschen, in Wasser gelöst und eingetrocknet (2 g; Fraktion I). Das Filtrat wurde ebenso zur Trockne gebracht (5 g; Fraktion II).

Die 3 Anteile, von denen I am schwersten, III am leichtesten löslich war, ergaben folgende Werte:

Fraktion	I	II	III
Menge in g . . . . .	2	5	8
Acidität in ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH pro 1 g . . . . .	13,4	15	23,3
$[\alpha]_{\text{Hg gelb}}$ in Methylalkohol . . . . .	$-25^{\circ} (\pm 5^{\circ})$	$-34^{\circ} (\pm 6^{\circ})$ $-40^{\circ}$	$-19^{\circ} (\pm 4^{\circ})$ $-22^{\circ}$
Freier Zucker in Proz. .	0,5	—	0,5
Geb. Zucker in Proz. .	7	5	5
Ellagsäure in Proz. . .	22	23	24

Bei einer Wiederholung wurden aus 2 g Gerbstoff erhalten:

0,3 g	Fraktion I	von der Acidität	10;
0,3 g	„ II	„ „ „	8,
1,0 g	„ III	„ „ „	25.

In beiden Fällen war die III. Fraktion heller als die Anteile I und II.

#### 4. Abbau des Eichengerbstoffs.

##### a) Mit verdünnter Schwefelsäure.

10 g entwässerter Gerbstoff wurden in 1 L. 1 prozentiger Schwefelsäure gekocht. Jedesmal nach 3 Stunden wurden 200 ccm abgezogen und aufgearbeitet (filtriert, ausgeäthert, von Schwefelsäure befreit, mit Hautpulver und Bleiacetat entgerbt). Das Ergebnis ist in folgender Übersicht niedergelegt.

Stunden . . . .	0	3	6	9	12	1
Abgespaltene Ellagsäure in Proz.	0	10	16	19	22	2
$[\alpha]_{\text{Hg}}$ in 1 prozent. Schwefelsäure .	$-50^{\circ} (\pm 5^{\circ})$	$-30^{\circ} (\pm 5^{\circ})$	$-16^{\circ} (\pm 5^{\circ})$	$0^{\circ}$	$0^{\circ}$	0
Abgespalt. Zucker (abzügl. des von vornherein im freien Zustand vorhandenen) in Proz. . . . .	0	3,6	4,7	4,8	—	—

##### b) Abbau mit Alkalien.

20 g Eichengerbstoff werden in 20 ccm Wasser gelöst, durch Einleiten von Wasserstoff vom gelösten Sauerstoff befreit und mit 300 ccm wasserstoffgesättigter n-Natronlauge versetzt. Die Lösung bleibt, da der Abbau nach 3 Tagen noch nicht beendet ist, 6 Tage bei  $20^{\circ}$  unter Wasserstoff stehen; alsdann wird mit 152 ccm 2n-Schwefelsäure angesäuert, wobei die Hauptmenge der Ellagsäure krystallinisch ausfällt. Ein weiterer Anteil von Ellagsäure wird durch anhaltendes Ausäthern gewonnen. Die Ausbeute beträgt nach der üblichen Aufarbeitung und Berechnung 22,5%. Nach einer kurzen

Vorextraktion der ausgeätherten Lösung mit Essigäther bei Unterdruck wurde nunmehr gründlich mit essigsaurem Methyl unter vermindertem Druck ausgezogen. Der Extrakt wurde nach dem Eindampfen in 150 ccm Alkohol aufgenommen und durch die Zugabe des gleichen Volumen Äther von Mineralbestandteilen befreit. Aus dem Filtrat wurde der Gerbstoff in Wasser übergeführt. Die Lösung war tief dunkel gefärbt infolge weitgehender Zersetzung und schied bei längerem Stehen huminartige Substanzen ab. Eine Probe wurde polarisiert, während in einem anderen Teile der Gehalt an Gerbstoff durch Eintrocknen bestimmt wurde.

$$[\alpha]_{\text{Hg gelb}} = \frac{-0,11 \times 10,0}{0,25 \times 1 \times 0,063} = -70^{\circ} (\pm 20^{\circ}).$$

In 2 weiteren Proben wurde der Zucker bestimmt. An freier Glucose fanden sich weniger als 0,5 Proz., an gebundener 3—4 Proz. vor.

### c) Abbau mit Tannase.

20 g Eichengerbstoff werden in 4 L. Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 33° vorgewärmt, mit 0,4 g Tannase<sup>1)</sup> aus *Aspergillus niger* versetzt und, mit Toluol überschichtet, 6 Tage im Brutschrank bei 33° sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit werden abermals 0,4 g Tannase zugesetzt. Auf diese Weise wird in 30 Tagen und nach 5 maligem Zusatz von 0,4 g Tannase noch keine völlige Spaltung des Gerbstoffs erzielt. Eine Probe des ausgeätherten Spaltungsgemisches liefert bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure noch etwa 5 Proz. Ellagsäure. Die ausgeätherte Lösung wird noch zweimal 10 Tage mit je 2 g Tannase im Brutschrank bei 33° aufbewahrt. Nach dieser Behandlung tritt nach dem Ausäthern bei der sauren oder alkalischen Hydrolyse keine Abspaltung von Ellagsäure mehr ein. Die

<sup>1)</sup> Vom Spaltwert 80—150; vgl. K. Freudenberg und E. Vollbrecht, a. a. O.

gesamte Flüssigkeit wird unter vermindertem Druck eingengt, von abgeschiedener Ellagsäure und erdigen Substanzen filtriert, mit Schwefelsäure angesäuert und 48 Stunden im Extraktionsapparat ausgeäthert. Die ausgeätherte Lösung wird so lange mit wenig wäßriger Bleiacetatlösung versetzt, bis sich an Stelle des anfangs ausfallenden schmutzig-grauen Niederschlages bei weiterem Zusatz ein reingelbes Bleisalz bildet. Nunmehr wird filtriert, und das Filtrat mit überschüssigem Bleiacetat versetzt, der Niederschlag zur Entfernung des Zuckers gründlich ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat wird, falls nötig, mit Bariumhydroxyd von Schwefelsäure befreit, zur Trockne gebracht und wie der Eichengerbstoff von Mineralbestandteilen befreit. Auf diese Weise werden 4 g eines rotgelben Gerbstoffes erhalten, der weder Ellagsäure noch Glucose in gebundener Form enthält; von letzterer ist noch etwa 1 Proz. frei beigemischt. In wesentlich besserer Ausbeute, allerdings nicht ganz so rein, wird die Quercussäure nach einem S. 313, 314 beschriebenen Verfahren gewonnen. Die Quercussäure unterscheidet sich in ihrer Eisenchloridreaktion, dem Verhalten gegen Gelatine und Lösungsmittel nicht wahrnehmbar vom Eichengerbstoff. Sie ist jedoch in Wasser und Alkohol optisch inaktiv.

Zur Analyse wurde wie beim Eichengerbstoff getrocknet.

I. 0,1676 g (mit 0,0006 g Asche, also 0,1670 g Subst.): 0,3049 g  $\text{CO}_2$ , 0,0541 g  $\text{H}_2\text{O}$ . II. 0,1565 g (mit 0,0006 g Asche, also 0,1559 g Subst.): 0,2880 g  $\text{CO}_2$ , 0,0493 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef.: C I. 50,20	II. 50,39
H 3,63	3,54

Die Quercussäure enthält keinen Stickstoff. Die wäßrige Lösung gibt die Reaktion auf gebundene Ellagsäure nicht mehr.

Mit Salzsäure gekocht, verursacht die Säure keine Färbung des Fichtenspens. Mit Hilfe der Reaktion von

Joachimowitz<sup>1)</sup> läßt sich in dem Gerbstoff mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Schwefelsäure kein Phloroglucin nachweisen. Weder die Kalischmelze noch die Zinkstaub-Destillation führten bis jetzt zu greifbaren Ergebnissen.

d) *Abbau mit lebendem Pilz. Bereitung der Quercussäure.*

Auf dem fast gänzlich aschefreien Gerbstoffe aus Blättern von *Quercus pedunculata* wuchs der Pilz (*Aspergillus niger*) weder in 5 prozentiger noch 0,5 prozentiger Lösung in befriedigender Weise. Nach 2 monatlichen Stehen bei 33° war erst  $\frac{1}{3}$  der Ellagsäure abgespalten. Die Drehung der Flüssigkeit war trotzdem unverändert.

Zur Beschleunigung des Abbaus wurde je 1 L. der 0,5 prozentigen Lösung bei 33° und mäßigem Luftzutritt (Stöpselflaschen mit eingelegtem Papierstreifen) mit verschiedenen Zusätzen versehen.

Im ersten Falle wurden 0,7 g unwirksam gewordene Tannase zugefügt. Im zweiten Falle 0,8 g Calciumacetat im dritten 1,15 g Cadmiumacetat. Ein letzter Versuch wurde mit 2,2 g Strontiumacetat angesetzt; das sind doppelt soviel Mole als in den beiden vorhergehenden Versuchen. Der Pilz wuchs in allen 3 Fällen besser an, durchsetzte in langen Fäden die Flüssigkeit und wurde in dieselbe hinabgestoßen. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen; das Cadmium wurde mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, während die beiden Erdalkalimetalle nach Zugabe des gleichen Volumens Alkohol durch Schwefelsäure niedergeschlagen wurden. Alsdann wurde ausgeäthert und durch alkalische Hydrolyse die gebundene Ellagsäure bestimmt. Der erste und der vierte Versuch waren nunmehr nach 3 Wochen beendet, während die Proben 2 und 3 fünf Wochen benötigten. Auffallend ist, daß die optische Drehung bis in das

<sup>1)</sup> Biochem. Zeitschr. 82, 324 (1917).

letzte Stadium des Abbaus den gleichen Wert behält. Erst wenn mehr als  $\frac{2}{3}$  der Ellagsäure abgelöst sind, nimmt die Drehung ab um alsdann mit fortschreitendem Abbau rasch zu verschwinden.

Zu dem gleichen günstigen Abbauergebnis gelangt man, wenn man den Eichengerbstoff nicht so weitgehend aschefrei macht, sondern ihm 2—3 Proz. Mineralbestandteile läßt. Nach 2 Monaten ist der Abbau beendet. Von gebildetem Mycel, abgeschiedener Ellagsäure und erdigem Niederschlage wird filtriert, das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt, mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die ausgeätherte Lösung wird wie bei der Spaltung mit Tannase behandelt. 60 g Eichengerbstoff gaben 12 g aschefreie Quercussäure, die sich in jeder Hinsicht identisch erwies mit der durch Tannase gewonnenen. (Analyse II auf Seite 312.)

Nachdem die im folgenden beschriebenen Versuche die Übereinstimmung des Blätter- und Knoppn-Gerbstoffes ergeben hatten, wurde folgender Weg zur Darstellung der Quercussäure eingeschlagen.

2 kg Knoppn wurden in grobe Stücke zerschlagen und 3 mal mit je 2 L. Wasser während 10 Minuten ausgekocht, abgeseiht und ausgepreßt. Die trüben Auszüge wurden mit *Aspergillus niger* geimpft und blieben in leichtverschlossener Flasche bei 35° stehen. Nach 6 Wochen waren nur noch 7 Proz. gebundener Ellagsäure vorhanden; die spez. Drehung betrug trotzdem noch  $-34^{\circ}$ . Nach weiteren 4 Wochen ist keine gebundene Ellagsäure mehr nachzuweisen; die Lösung ist jetzt inaktiv. Nunmehr wird mehrfach mit Bleiacetat umgefällt zur Entfernung des Zuckers und der Mineralbestandteile. Nach der üblichen Reinigung werden 30 bis 40 g Quercussäure erhalten.

Vorteilhafter ist folgendes Verfahren: 200 g Knoppn werden zerschlagen, mit dem gleichen Gewicht Wasser, das *Aspergillus*sporen enthält, vermengt und bei spärlichem Luftzutritt bei 35° aufbewahrt. Der Pilz

durchdringt ohne erhebliche Sporenbildung mit der Zeit die ganze Masse. Nach 2—3 Monaten ist die Spaltung beendet. Die völlig zerfallenen Gallen werden mit Wasser aufgerührt und abgepreßt. Die Auszüge werden bei Unterdruck auf 200 ccm eingeeengt, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlichen Reaktion auf Kongo-papier angesäuert und ausgeäthert. Jetzt wird 6 bis 10 mal mit Bleiacetat und Schwefelsäure umgefällt und von der Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd befreit. Danach werden durch vorsichtige Zugabe von Bleiacetat-lösung die am stärksten gefärbten Anteile niedergeschlagen und abfiltriert; nach Zugabe einer weiteren Portion Bleiacetat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach der weiter oben angegebenen Weise auf aschefreie Quercussäure verarbeitet. Die Ausbeute beträgt etwa 5 Proz. der Knopperrn, oder 40 Proz. des in ihnen enthaltenen Gerbstoffs.

#### **5. Vergleichende Versuche an Eichengerbstoffen verschiedener Herkunft.**

Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, daß der Blattgerbstoff der zweiten einheimischen Eiche, *Quercus sessiliflora*, genau dieselben Eigenschaften wie der oben beschriebene aus *Quercus pedunculata* gewonnene zeigte und eine optisch inaktive Säure derselben Acidität und Zusammensetzung wie die Quercussäure enthielt, wurde eine Probe ganz frischer Blätter von der Varietät *sessiliflora* mit der doppelten Menge Aceton extrahiert. Der Auszug wurde bei Unterdruck verdampft, mit Wasser aufgenommen und nach der Filtration in der angegebenen Weise auf aschefreien Eichengerbstoff verarbeitet. 1,5 kg frischer Blätter ergaben 21 g Gerbstoff. Die an diesem Gerbstoff ermittelten Werte sind in der untenstehenden Übersicht in Spalte I angeführt. In Spalte II sind die Ergebnisse mitgeteilt, die wir erhielten, als wir eine kleine Probe der gleichen Blätter 10 Minuten abbrühten und sofort unter größter Schonung auf Eichen-

gerbstoff verarbeiteten. Der scharf abgepreßte und ausgewaschene Bleiniederschlag wurde in diesem Falle ganz mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Eine kleine Probe Gerbstoff, der aus frischen Blattgallen der Varietät sessiliflora gewonnen war, zeigte in Acidität und Drehungsvermögen Übereinstimmung mit den übrigen Proben. Die aus diesem Gallengerbstoff durch Tannase abgespaltene Quercussäure war optisch inaktiv und von gleicher Acidität wie die von *Quercus pedunculata*.

Durchaus ähnlich sind die in Spalte III angeführten Werte, die aus dem Knopperngerbstoff von *Quercus pedunculata* gewonnen wurden. Das uns zur Verfügung stehende Material war slawonischer Herkunft und mit besonderer Sorgfalt unter Ausschluß der Witterungseinflüsse geerntet. Diese Gallen lieferten 11 Proz. nahezu aschefreien Eichengerbstoff von sehr guter Beschaffenheit.

Etwas abweichende Werte ergaben sich an einer Probe von Knoppfern (*Qu. ped.*), die nach monatelangem Liegen auf der Erde im November in Reichenhall gesammelt und durch die Witterung stark mitgenommen waren. Zunächst fiel ein ungewöhnlich großer Bestand von freier Ellagsäure auf. Dementsprechend war, wie die Spalte IV zeigt, der Gehalt an gebundener Ellagsäure stark herabgemindert. Auch die Acidität zeigt einen starken Abfall. Warme Mineralsäure schied ungewöhnlich große Huminmengen ab. Trotzdem war die Quercussäure, die durch Abbau mit Tannase gewonnen wurde, auch hier die gleiche wie in allen übrigen Fällen; sie war optisch inaktiv und hatte die Acidität 26 cem  $\frac{1}{10}$ -Natronlange für 1 g.

Eine auffallende Übereinstimmung mit diesem offenbar weitgehend verändertem Knopperngerbstoffe aus Reichenhall zeigte eine Gerbstoffprobe, die aus frischer, abgeschabter Rinde von *Quercus sessiliflora* (armdicke Knüppel, Oktober) stammte (Spalte V). Bei der Zucker-

bestimmung trat hier unter dem Einfluß der verdünnten Säure eine sehr erhebliche Menge „Gerbstoffrot“ auf. Wir führen den geringen Ellagsäuregehalt der Gerbstoffe IV und V auf teilweisen enzymatischen Abbau zurück und bringen auch die geringe Acidität mit einer vorgeschrittenen Kondensation, die sich auch an der Rotbildung zu erkennen gibt, in Zusammenhang.

Gerbstoffprobe	I	II	III	IV	V
$[\alpha]_{\text{Hg}}^{\text{gelb}}$ in Methylalkohol . . . .	$-33^{\circ} (\pm 4^{\circ})$	$-32^{\circ} (\pm 5^{\circ})$	$-34^{\circ} (\pm 5^{\circ})$	$-33^{\circ} (\pm 5^{\circ})$	$-32^{\circ} (\pm 5^{\circ})$
Acidität (ccm $\frac{n}{10}$ für 1 g) . . . .	19,5	23,5	23,0	10,5	11,0
Ellagsäure Proz. .	21	22	23	13	12
Gebundener Zucker (abzüglich des frei beigemengten Cu); Proz. . . .	6	5,6	4,5		6,6

Es ist uns eine angenehme Pflicht, dem Kuratorium des Kaiser Wilhelm-Instituts für Lederforschung für die Gewährung von Geldmitteln für unsere Untersuchung unsern aufrichtigen Dank auszusprechen.

Für die Verarbeitung von mehr als 100 kg frischer Eichentriebe stellte Hr. Braasch, Preßhefefabrik und Dampfbrennerei Neumünster i. Holstein, in lebenswürdigster Weise eine geeignete Anlage und Arbeitskräfte zur Verfügung.