

es sich, denn die ausfallenden schön gelben Nadeln schmelzen ohne Schäumen schon bei 152°. Das Verhalten gegen salzsauren Alkohol ist dasselbe wie das des Sumachosazons, doch liegen die Schmelzpunkte der Producte bei dem letzteren einige Grade höher.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen des eben beschriebenen Ozazons vermochte ich nach deren Eindampfen mit kochendem Benzol noch darin sehr schwer lösliche, voluminöse, stark schwindende Kryställchen von ähnlichem Verhalten zu isoliren, welche bei 149 bis 150° schmelzen, bei 152° aufschäumen. Wiederholt habe ich auch Phenylhydrazin und Essigsäure gemeinsam auf Gerbextracte einwirken lassen. Ich wendete zunächst das Volumenverhältniß 4 : 1 an und nach Entfernung der ersten Abscheidung aus den Brühen setzte ich von denselben Stoffen nochmals im Verhältniß von 2 : 1 zu.

Das von Tollens beschriebene Acetphenylhydrazid, ein prächtig krystallisirender Körper, ging mir bei diesen Versuchen durch die Hände.

Die Mitbenutzung der Essigsäure bei der Isolirung der Osazone der Zuckerarten aus den Gerbeextracten ist nützlich. So habe ich aus Fichtenrinde, Eichenrinde und Eichenholzextract die Osazone dargestellt. Durch Schmelzpunktbestimmungen sind dieselben nicht zu charakterisiren.

---

## Noch Einiges über Gallussäure, Tannin und Eichengerbsäuren ;

von *Dr. Carl Böttlinger.*

(Eingelaufen den 24. April 1890.)

---

Ein kurzer Bericht über die Ergebnisse der nachfolgenden Versuche darf nicht fehlen, wenn man sich an Handsicherer Thatsachen einen zeitgemäßen Ausdruck der Constitution der Gerbsäuren verschaffen will.

*1) Verhalten zu Cyankalium.*

Nach dem Vorgange Kiliani's in der Zuckergruppe versuchte ich die Anlagerung von Blausäure an Gallussäure, Tannin und einige Gerbstoffe zu bewerkstelligen. Anstatt der letzteren selbst verwendete ich Aceteichenholzgerbsäure und Benzoyleichenrindegerbsäure. Zu dem Zweck wurden die genannten Verbindungen mit einer wässerigen Lösung von überschüssigem Cyankalium mehrere Stunden lang gekocht, dann angesäuert und auf stickstoffhaltige Körper gefahndet. Die erwähnten Ester werden zunächst gespalten, wobei sich die Spaltungsproducte in der alkalischen Flüssigkeit lösen. Die Beseitigung des essigsäuren Kalis und der Benzoessäure bietet keine Schwierigkeit.

Die Lösungen entwickeln auffallender Weise selbst noch nach 5stündigem Kochen Ammoniak. Da kaum anzunehmen ist, daß die Ameisensäure, welche in der Reaction erzeugt wird, das Ammoniak ohne Weiteres abgibt, so muß zwischen dem ameisensauren Ammoniak und den Gerbstoffen eine Wechselersetzung eintreten, denn es entstehen keine Cyanide. Die Lösungen nehmen während des Kochens Sauerstoff aus der Luft auf, der tiefgreifende Oxydationen bewirkt.

Von der Gallussäure bleibt ein großer Theil unangegriffen.

Das Tannin wandelt sich zunächst in Gallussäure um, auch dann, wenn seine alkoholische Lösung mit fein gepulvertem Cyankalium auf dem Wasserbade erwärmt wird. Exsiccatorrockenes Tannin wird von wasserfreier Blausäure nicht benetzt, der concentrirten Säure entzieht es Wasser und schmilzt zu einer dicken Flüssigkeit, auf welcher eine Schicht wasserfreier Blausäure schwimmt. Ich versetzte mit einem Tropfen Ammoniak und schüttelte um. Hierdurch entstand zunächst eine unvollkommene Emulsion, welche aber im Laufe der Zeit inniger wurde. Aber weder 14 tägliches Zusammenstehen, noch directe Belichtung bewirkt die Vereinigung der beiden Körper.

Wird die Masse an der Luft erwärmt, so entweicht Blausäure und das Tannin bleibt zurück. Wird dieselbe in ein Rohr eingeschlossen und im Wasserbade erwärmt, so tritt allerdings Reaction ein, insofern nach etwa zweistündigem Erhitzen der Rohrinhalt bei geringer Abkühlung zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Derselbe wurde mit wenig kaltem Wasser angerührt und abfiltrirt. Er riecht nach Blausäure und ist in Aether und Essigäther sehr schwer, in kochendem absolutem Alkohol ziemlich, in warmem Wasser nicht schwer löslich. Beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung mit Natronlauge entweicht Ammoniak und es entsteht Gallussäure. Zu dieser Säure führt auch Kochen mit verdünnter Salzsäure. Die wässerige Lösung des Gallamids, denn dies ist der Körper, färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid violettblau, diese Färbung wird von kohlensaurem Ammoniak in Roth umgewandelt. Neben Gallamid wurde noch Ameisensäure erzeugt.

Das Tannin spaltet sich demnach unter diesen einfachen Bedingungen. Darum steht auch zweifelsohne das von mir gewonnene Phenylhydrazinderivat des Tannins in sehr naher Beziehung zum Gallussäurephenylhydrazid. Indessen vermochte ich diesen Körper durch Kochen mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure nicht in jenen umzuwandeln. Die alkalische Lösung des aus dem Prozesse hervorgehenden Productes zeigte zwar violetten Stich, war aber nicht blau.

Aber auch bei Behandlung des Tannins mit Natriumamalgam in durch zeitweiligen Zusatz von Schwefelsäure schwach sauer gehaltener Lösung gelangte ich zu keinem Reductionsproduct, denn bei der Reaction entweicht von vornherein Wasserstoff. Das Tannin bleibt unverändert. Es wird mittelst Essigäther der wässerigen Lösung entzogen.

Die Aceteichenholzgerbsäure schließt sich dem Tannin auf's Engste an, wenn sie mit überschüssigem Cyankalium gekocht wird, doch wird sie nicht wie dieses gespalten. Die abgeschiedene Anhydroverbindung war vollständig stickstofffrei.

Dahingegen führte die Benzoyleichenrindegerbsäure zu *stickstoffhaltigen*, in Wasser unlöslichen Körpern, welche jedoch keine Cyanide sind.

Die Aceteichenholzgerbsäure wird beim Behandeln mit Wasser und Natriumamalgam langsam gespalten und gelöst. Es entweicht Wasserstoff, Reduction findet nicht statt. Zuletzt giebt man, um den Einfluss des Luftsauerstoffs auf die alkalische Flüssigkeit abzuhalten, Schwefelsäure zu. Durch Behandeln des Trockenrückstandes der neutralen Lösung mit Essigsäureanhydrid bei 100° gelangt man wieder zur Aceteichenholzgerbsäure.

Die Benzoyleichenrindegerbsäure ist in schwefelsäurehaltigem Wasser gegen Natriumamalgam widerstandsfähig, die Spaltung erfolgt auch in der alkalischen Lösung nur sehr unvollkommen.

## 2) Verhalten zu Hydroxylamin.

Victor Meyer verdanken wir die Benutzung des salzsauren Hydroxylamins als Reagens auf Ketone und Aldehyde. Dasselbe ist von solcher Brauchbarkeit, daß jener Forscher auf den Gedanken kam, nachzusehen, ob sich das Hydroxylamin nicht betheilige am pflanzlichen Aufbau, doch konnte er das natürliche Vorkommen nicht beweisen. Vielleicht erklärt sich dieser Mißerfolg durch die folgenden Thatsachen, welche mir der Beachtung werth erscheinen.

Werden Gallussäure, Tannin, Aceteichenholzgerbsäure oder Benzoyleichenrindegerbsäure mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda gekocht, so findet tiefgreifende Zersetzung in Folge von Oxydation statt, denn es bildet sich aus dem salzsauren Hydroxylamin Salmiak.

Es wurden gekocht :

1,88 g	Gallussäure mit 0,7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1,06 g Soda
3,6 g	lufttrockenes Tannin mit 1,4 g desgl. " 2,1 g "
4 g	Aceteichenholzgerbsäure " 1,4 g " " 2,1 g "
2 g	Benzoyleichenrindegerbsäure " 0,7 g " " 1,06 g "

Die Gallussäure bleibt zum größten Theil unzersetzt. Sie liefert nur sehr wenig eines dunkel gefärbten, außerordentlich feinen Stoffs, der durch's Filter geht und nicht abzuscheiden ist.

Das Tannin verwandelt sich größtentheils zunächst in Gallussäure, es liefert aber zugleich einen dunkel gefärbten Stoff in größerer Menge wie diese Säure. Derselbe ist so fein vertheilt, daß er durch's Filter geht. Immerhin konnte eine gewisse Menge gesammelt werden. Durch dreimaliges Ausschütteln des Filtrats mit Aether wurden mehr wie 40 pC. des berechneten Gewichts Gallussäure gewonnen.

Der dunkel gefärbte, feine, an *Humus* erinnernde Stoff ist asche- und stickstoffhaltig. Er löst sich in warmer Natronlauge leicht, ebenso in warmer concentrirter Schwefelsäure unter Zersetzung, aber ohne Abspaltung von Hydroxylamin. In kochender concentrirter Salzsäure ist er nur spurenweise löslich. Die Säure färbt sich schwach violett.

Die Aceteichenholzgerbsäure löst sich beim Kochen der Mischung völlig auf. Sie schließt sich wieder dem Tannin vollkommen an mit dem Unterschiede, daß die Eichenholzgerbsäure selbst nicht gespalten wird.

Von der Benzoyleichenrindegerbsäure geht ein Theil, 0,5 g, beim Kochen obiger Mischung nicht in Lösung, wenn er auch die Hauptmenge des Benzoyls als Benzoësäure abgibt. Dieser unlösliche Theil, sowie der aus der Lösung durch Zusatz von Salzsäure abgeschiedene und von der Benzoësäure getrennte Rest sind *stickstoffhaltig*, aber keine Oximide.