

Ueber die Gerbsäure und Gallussäure.

Dr. W. Knop hat seine Untersuchungen der Gerbsäure weiter fortgesetzt und theilt im Nachfolgenden nur die Fortsetzung und keineswegs den Schluss der früher von ihm veröffentlichten Abhandlung mit.

Behandelt man die Gerbsäure mit Ammoniak, dem ein gewisses Quantum schwefligsaures Ammoniak zugefügt ist, so entsteht ein krystallisirbarer stickstoffhaltiger Körper, den Knop mit der vorläufigen Benennung Tannigenamsäure beschrieben hat. In Folgendem wird die Art der Entstehung dieses Körpers genauer beschrieben und dadurch der Beweis gegeben, dass die Tannigenamsäure das Amid der Gallussäure ist, wiewohl sich dieses nicht auf den ersten Blick erkennen lässt. Die folgenden Versuche wurden von Knop nur in der Absicht angestellt, um die Formel der Gerbsäure festzustellen.

Das Amid der Gallussäure oder die Tannigenamsäure entsteht nicht unter allen Verhältnissen gleich gut aus den sie erzeugenden Körpern. Am besten bereitet man aus starker Ammoniakflüssigkeit saures schwefligsaures Ammoniak, das nach schwefliger Säure stark riecht und eine gelbliche Farbe hat. Man löst dann 2 Unzen Gerbsäure in der nöthigen Menge Wasser, fügt eine Mischung von 1—2 Unzen jenes schwefligsauren Ammoniaks mit 4—6 Unzen starker Ammoniakflüssigkeit dazu und kocht in einem Kolben über der Spirituslampe rasch ein, bis das Destillat kaum noch nach Ammoniak riecht und die Flüssigkeit in kaltem Zustande einen dünnen Syrup darstellen würde.

Bei Wintertemperatur scheidet sich nun in 6—8 Stunden das Amid aus. Ausser dem Amid erhält man auch noch einen braunen Syrup. Um nun später aus dieser Spaltung einen Schluss auf die Formel der Gerbsäure machen zu können, hat Knop die beiden genannten Substanzen untersucht und auch nach andern Richtungen geprüft, wie die Gerbsäure etwa zersetzt werde.

1) Gallussäureamid. Die reinen Krystalle des Amids lösen sich in Wasser, dem man die Hälfte concentrirter Salzsäure zugesetzt hat, beim Sieden auf. Die Flüssigkeit ist farblos und beim Erkalten scheidet sich das Amid wieder aus. In der Mutterlauge ist kein Ammoniaksalz enthalten. Dieses Verhalten verdeckt die Natur des Amids, es war der Grund, weshalb der Säure von vorn herein ihrer Abstammung wegen der Namen Tannigenamsäure

gegeben ward, der aber jetzt überflüssig erscheint. Kocht man aber das Amid etwa 1 Stunde lang mit Wasser, dem etwa $\frac{1}{3}$ concentrirte Salzsäure zugesetzt wurde, so verwandelt es sich ganz vollständig in Gallussäure, die beim Erkalten mit allen ihren Eigenschaften herauskrystallisirt. Die Flüssigkeit bräunt sich dabei zwar, aber es ist nicht 1 Proc. der Säure dabei zersetzt. Die Mutterlauge enthält Salmiak. Hiermit ist also die Natur des Amids erwiesen. Es bleibt also noch übrig, die Resultate der Analysen anzugeben. Die früher analysirte Säure war mittelst Alkohol und Ammoniak dargestellt, dann aus Wasser, dem ein starker Zusatz von Salzsäure gegeben worden, umkrystallisirt und bei $120 - 130^{\circ}$ getrocknet. Die Resultate sind: 0,474 Substanz gaben 0,1795 Wasser und 0,864 Kohlensäure = 4,29 Wasserstoff und 49,7 Kohlenstoff. Also:

		I.			II. *)	
C	50,60	42	50,60	49,70	42	49,7
H	4,06	20	4,02	4,29	21	4,1
N	8,17	3	8,42	8,17	3	8,2
O	37,17	23	36,96	37,84	24	38,0
	100,00		100,00	100,00		100,0.

Beide Analysen beweisen, dass die Zusammensetzung des Amids in vollen Einklang mit dem Amid der Gallussäure gebracht werden kann, sie bringen aber einen Zweifel darüber mit sich, ob die Gallussäure dreibasisch ist oder nicht. Denn nach:

1) ist die Formel des Amids = $3(C^{14}H^6O^{10}, NH^4O) - 10 HO$,

2) ist sie = $(C^{14}H^6O^{10}) NH^4O - 3 HO$ oder $3(C^{14}H^6O^{10}, NH^4O) - 9 HO$.

Der Unterschied besteht nur in 1 Aeq. Wasser. Zur Prüfung hat Knop das Amid, das in der neuen Analyse No. II. verwandt war, bei verschiedener Temperatur getrocknet. 1,9765 lufttrockne Substanz verlor bei $80 - 90^{\circ}$ 0,2945 Wasser = 14,9 Proc. Wasser. Als dieselbe Substanz nun bei 125° wieder getrocknet wurde, verloren sie binnen 2—3 Stunden nur noch 0,004 am Gewichte; dieses blieb, auch nachdem dieselbe nochmals 1 Stunde bei 120° getrocknet war, unverändert. Hiernach ging das Amid der neuen Bereitung durch Trocknen nicht in das andere über.

*) Die Analyse II. ist eine neue, von neubereiteter Substanz aus wässriger Flüssigkeit nach oben angegebenem Verfahren dargestellt und nur bei $80 - 90^{\circ}$ getrocknet.

Ob das wie früher bereitete Amid noch 1 At. Wasser unter gewissen Umständen abgeben kann, wird Knop in einer nächstfolgenden Abhandlung beantworten; jetzt ist derselbe damit beschäftigt, Salze der Gerbsäure sowohl, als der Gallussäure darzustellen, indem die Säuren auf verschiedene Weise mit schwefligsauren Basen zusammengebracht werden.

Knop hebt besonders noch hervor, dass die Abweichungen nicht von Fehlern der Analyse herrühren. Derselbe bedient sich seit einiger Zeit schon einer Methode der Verbrennung, welche den Wasserstoff und den Kohlenstoff noch in der ersten Decimalstelle genau ergibt. Diese Methode ist eine Abänderung der Anwendung des Kupferoxyds nach Brunner und der Verbrennung der Substanz in Schiffchen. Die beiden hier angeführten Analysen sind danach gemacht. Die Substanz liegt dabei nämlich in einem Glasröhrchen von 6—9 Zoll Länge, dieses Röhrchen ist an einem Ende mit Bleifolie, die wie ein Trommelfell über die eine Mündung gespannt ist, geschlossen, die Bleifolie ist mit sehr feinem Kupferdraht um das Röhrchen gelegt. In diesem Zustande wird das Röhrchen gewogen, dann kommt nach dem Augenmaass die Substanz hinein, man wiegt wieder, vertheilt die Substanz der ganzen Länge nach im Röhrchen mit einem dicken Platin- oder Kupferdraht, der darin liegen bleibt, und schiebt nun dieses Röhrchen von hinten in ein meterlanges, sehr weites Verbrennungsrohr, das vorn eine fusslange Colonne gleichförmig gekörntes Kupferoxyd ohne Bahn enthält und übrigens ganz leer ist. Da, wo das Röhrchen zu liegen kommt, befindet sich in dem Rohr ein Streifen von feinem Messingdrahtsieb. Das Kupferoxyd und das Rohr sind vorher durch glühende Kohlen getrocknet, indem aus dem Gasometer und dem Trocknungsapparate Luft hindurch geleitet wird. Man nimmt die Kohlen von dem leeren Theile des Rohres hinweg, lässt aber das Kupferoxyd sogleich fortglühen, legt dann das Chlorcalciumrohr, den Kaliapparat und das Kalirohr vor, schiebt das Röhrchen so ein, dass das offene Ende das Kupferoxyd berührt, und lässt nun Sauerstoff einströmen. Man erhitzt nun das Rohr so lange vorsichtig, bis die Substanz allen Kohlenwasserstoff und alles Wasser ausgegeben hat, die sogleich mit Sauerstoff in das Kupferoxyd hineindestilliren, wodurch die Verpuffungen vermieden werden, die beim Verbrennen in offenen Schiffchen so oft eintreten. Endlich erhitzt man die Stelle, wo die Bleifolie sich befindet,

diese schmilzt nun und öffnet das Rohr am hinteren Ende. Der Sauerstoff streicht nun durch das Röhrchen, man sieht die Kohle sogleich Feuer fangen und der Länge nach im Röhrchen hinunter brennen. Man hat hierbei den Vortheil, die Verbrennung der Substanz sehen zu können, namentlich sieht man nach dem Erkalten, ob das Glasrohr wieder völlig rein geworden ist.

Bei Substanzen, die sich beim Erhitzen aufblähen, ist es nothwendig, einen starken Kupferdraht von der Länge des Röhrchens über die Substanz her zu legen, weil man durch gelindes Klopfen des Rohres während der Verbrennung die Verstopfung im Röhrchen aufheben kann, wenn solche durch Aufschwellen der Substanz eingetreten ist.

Diese Behandlung hat den Vortheil, dass man mehrere Röhrchen hintereinander in dasselbe Verbrennungsrohr einführen kann, man trocknet sie vorher und bewahrt sie in Glasröhren auf, die etwas Chlorcalcium enthalten. Man notirt ihr Gewicht und wägt kurz vor der Verbrennung noch einmal und zieht, falls sie Wasser angezogen haben, dieses durch Rechnung ab. Nach Beendigung einer Verbrennung macht man das Verbrennungsrohr nur so weit von glühenden Kohlen frei, als es leer ist, das Kupferoxyd bleibt sogleich glühend, man legt dieselben Apparate wieder an, da sie so eben gewogen waren, schiebt ein zweites Röhrchen ein und macht eine zweite Verbrennung. Uebrigens verfährt man nach den bekannten Regeln. Ein Verbrennungsrohr kann zu sehr vielen Analysen dienen. Die Röhrchen, worin die Substanzen liegen, dürfen nicht zu enge sein, und nehmen in besonderen Fällen die Substanzen auf, durch welche man gewisse Bestandtheile der zu verbrennenden Substanzen zurückhalten will, wie z. B. schweflige Säure.

2) Der braune Rückstand von der Darstellung des Amids enthält schweflige Säure. Unter keiner Bedingung wollte es Knop gelingen, die darin enthaltenen Körper zum Krystallisiren zu bringen. Er enthält, war das schwefligsaure Ammoniak von Schwefelsäure rein, keine Schwefelsäure oder nur geringe Spuren. Er wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf grossen flachen Schalen an die freie Luft gestellt, bis die schweflige Säure vollständig entwichen. Die Flüssigkeit verliert auf Zusatz von Schwefelsäure sogleich ihre braune Farbe, wird hellbraun, so dass an eine Zerstörung eines Theiles der Gerbsäure nicht zu denken ist. Man mischt sie mit kohlen-

saurem Bleioxyd, filtrirt, sobald das Brausen aufgehört hat, und wirft nun einen Gramm Bleiweiss nach dem anderen hinein, so lange die Flüssigkeit dieses mit einem rostfarbenen Niederschlage bedeckt, und filtrirt, wenn die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden. Das Bleioxyd nimmt von dem Rückstande kaum $\frac{1}{2}$ Grm. organische Substanz auf, die braune Farbe rührt zum grössten Theile von dem Eisengehalte der Filter her, die bei Bereitung der Gerbsäure gebraucht sind.

Es ist also die organische Substanz der Gerbsäure ganz in dem Amide der Gallussäure und in dieser farblosen Flüssigkeit enthalten.

Die Flüssigkeit giebt nun mit Bleizucker und Bleiessig Niederschläge, deren organische Substanz immer noch auf Eisensalze wie Gallussäure reagirt.

Gallussäure. Erhitzt man Gallussäure mit Ammoniak, dem man schwefligsaures Ammoniak hinzugefügt hat, so beobachtet man ein ganz eigenthümliches Verhalten. Die Flüssigkeit wird sogleich tiefroth, nach einiger Zeit aber und schnell beim Erhitzen bis zum Sieden wieder fast farblos. Lässt man die Flüssigkeit erkalten, so krystallisirt mit der Zeit das Ammoniaksalz der Säure heraus. Es scheint, dass Salze mit verschiedenem Ammoniakgehalte entstehen können.

Lässt man eine mit schwefligsaurem Ammoniak versetzte Lösung von Gallussäure in einem grossen Ueberschusse von Ammoniak Monate hindurch lose bedeckt an der Luft stehen, bringt dann und wann neue Mengen Ammoniak hinzu, so verschwindet die Gallussäure völlig. Die Flüssigkeit nimmt zwar eine gelbbraune Farbe an, allein die Färbung ist nicht Folge der Entstehung jener unbestimmten braunen Körper, die die gallussauren Alkalien für sich an der Luft liefern. Die Gallussäure wird hierbei in bestimmter Weise verändert. Die Kenntniss dieser Veränderung, besonders die Bestimmung, wie der Kohlenstoff hier austritt, ist das nächste Erforderniss, um erklären zu können, wie sich das Amid der Gallussäure aus der Gerbsäure bildet, wobei kein Zucker erscheint, während man nur die Hälfte vom Gewichte der Gerbsäure an krystallisirbarem wasserhaltigen Amid erhält. Das Studium der Metamorphose der Gallussäure aber forderte zunächst wieder, das Verhalten der Pyrogallussäure unter gleichen Umständen auszumitteln.

Es wird bei dieser Umwandlung der Gallussäure Sauerstoff absorbirt. In einem Apparate behandelt, in

welchen Luft eintrat, die vorher durch einen Kaliapparat mit Kalilauge geleitet war, zeigte es sich, dass eine beträchtliche Menge kohlenensaures Ammoniak gebildet war, welches durch Abdestilliren erhalten wurde.

Alles Weitere wird Knop in einer dritten Abhandlung mittheilen, in welcher derselbe das Verhalten der Pyrogallussäure, Gallussäure und Gerbsäure zu schwefligsaurem Ammoniak, ferner Salze dieser Säuren beschreiben und auch über die Formel der Gerbsäure sich weiter aussprechen wird. (*Chem.-pharm. Centrbl. 1854. No. 54.*) B.

Zur Bereitung der Benzoësäure.

Th. Diez ist durch mehrere Versuche bei Bereitung der Benzoësäure aus den verschiedenen Sorten der Benzoë zu der unerwarteten Erfahrung gelangt, dass eine *Benzoë in sortis* mehr Ausbeute liefert, als die so hoch geschätzte *Benzoë amygdaloides*.

12 Unzen *Benzoë amygdaloid.* von vorzüglichem Aeusern gaben durch zweimaliges mehrstündiges Erhitzen im Ganzen 1 Drachme 36 bis 48 Gran Sublimat, wogegen dieselbe Menge von *Benzoë in sortis* durchschnittlich 7 Drachmen lieferte.

Als eben so einfacher wie zweckdienlicher Apparat bewährte sich mir ein gusseiserner Hafen, etwas weiter als hoch, ein sogenannter Grapen, bedeckt mit dem zinnernen Helme des Beindorf'schen Destillirapparats und eingehängt in den Windofen bis zur Hälfte, auf dessen Rost durch einige kleine Kohlen ein schwaches Feuer mehrere Stunden unterhalten wird. Dadurch, dass man den ziemlich gut schliessenden Helm leicht abnehmen und wieder aufsetzen kann, ist man im Stande, den Gang der Operation ohne irgend wesentliche Störung zu beobachten und hiernach das Feuer zu reguliren.

Da die pulverisirte Benzoë schon bei sehr mässiger Wärme zusammenbackt, ist es unnöthig, sie gleich anfangs in Pulverform anzuwenden. Sublimirt nach mehrstündigem Erhitzen nur wenig Säure mehr, so lässt man den Hafen erkalten, klopft mittelst Meisel und Hammer den Inhalt heraus, vermengt dessen Pulver mit seinem gleichen Volum trocknen Sandes, wodurch das feste Zusammenbacken vermieden und das Entweichen der Benzoësäuredämpfe erleichtert wird, und erhitzt nun wie das erste Mal.

Sollte die zuletzt sublimirende Säure nicht mehr weiss oder blassgelb, sondern braungelb gefärbt und mit brenz-