

XVIII.

Ueber die Stammrinde von *Pyrus Malus* L. und
Aesculus Hippocastanum L.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. 56. 1867.)

Die Stammrinde des Apfelbaumes so wie der Rosskastanie geben mit Wasser gekocht ein Decoct, welches durch Bleizuckerlösung gefällt wird. Diese Niederschläge abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in wenig Wasser vertheilt und mit Essigsäure versetzt, lösen sich zum Theil auf. Ein Theil bleibt ungelöst. Der ungelöste Theil enthält viel Pektin, besonders bei der Rosskastanienrinde. Durch Auswaschen des unlöslichen Theils des Niederschlags mit Wasser, Vertheilen in wasserhaltigem Weingeist, um das Schäumen beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff zu mässigen und Zersetzen mittelst dieses Gases erhält man nach Entfernung des Schwefelbleies durch ein Filter eine Flüssigkeit, die im Wasserbade bis zur Honigconsistenz eingeengt auf Zusatz von wasserfreiem Alkohol zu einer zitternden Gallerte erstarrt, die man auf Leinwandfilter bringt, mit Alkohol auswäscht und zuletzt unter allmählich verstärktem Drucke auspresst. Die weingeistige Flüssigkeit, welche von Pektin frei ist wird zur Darstellung der krystallisirten Säure benutzt, die darin enthalten ist. Die Säure der Apfelbaumstammrinde ist Citronensäure. Sie wurde an ihren Eigenschaften und Reactionen als solche erkannt. Bei 100° C. in einem Kohlensäurestrom getrocknet, ergab sich die Zusammensetzung $C_{12}H_8O_{14}$.

Die Menge der Citronensäure in der Apfelbaumstammrinde ist unbedeutend. Aus 3,5 Kilo Rinde wurden nicht mehr als 0,5 Grm. Säure gewonnen.

Die Stammrinde von *Aesculus Hippocastanum* liefert gleichfalls Citronensäure, deren Vorkommen in den Samen ich schon vor mehreren Jahren nachgewiesen habe. Die Menge dieser Säure in der Stammrinde ist äusserst gering, so dass man

grosse Rindenmengen in Arbeit nehmen muss, um nur genug Material zu einer Analyse aufzutreiben.

Ich habe in einer, vor kurzer Zeit mitgetheilten Arbeit den Beweis geliefert, dass der Gerbstoff der Kastanien eine Verbindung von Phloroglucin mit einer der Salicylsäure isomeren Säure ist, und gezeigt, dass diese Säure das Material ist, aus welchem durch einen fortgesetzten Reductionsprocess unter gleichzeitiger Substitution des Wasserstoffs in der Reductionsproduction durch Formyl (C_2O_2H), Propionyl ($C_6H_5O_2$) Butyryl ($C_8H_7O_2$), Valeryl ($C_{10}H_9O_2$) und Amyl ($C_{10}H_{11}$) eine Reihe von Bestandtheilen gebildet wird, die wir in den verschiedenen Organen der Rosskastanie vorfinden.

So wie aus dem einen Bestandtheil des Gerbstoffs sich eine Reihe von Stoffen herausbildet, was deutlich beweist, dass der Gerbstoff weit davon entfernt ist ein Auswurfstoff oder ein Product der retrograden Metamorphose zu sein, so ist die Citronsäure das Grundmaterial für eine zweite Stoffreihe, welcher die Kohlehydrate, Zucker, Stärke, Phloroglucin u. s. w. angehören.

Dass Oxalsäure, Aepfelsäure, Weinsäure u. s. w. das Grundmaterial zur Bildung des Zuckers und analoger Substanzen sei, hat schon vor mehr als zwanzig Jahren Liebig behauptet und Löwig hat den Beweis geliefert, dass Oxalsäure durch blosse Zufuhr von nascirendem Wasserstoff, wenn sie in geeigneter Form seiner Einwirkung ausgesetzt wird, nicht nur Traubensäure, sondern auch Zucker zu liefern im Stande ist. Während daher Benzoësäure, Chinasäure, Gallussäure u. s. w. das Material zur Entwicklung einer Stoffreihe in den Pflanzen geben, sind Oxalsäure, Equisetsäure, Aepfel-, Wein- und Citronsäure u. s. w. das Material für die Entwicklung einer zweiten Stoffreihe, welcher die Kohlehydrate, so wie Mannit, Dulcit u. s. w. angehören. Ich will die erste Stoffreihe die aromatische Reihe, die zweite Reihe die Fettreihe nennen. Die Glieder der ersten Reihe gehen sehr häufig mit denen der zweiten Reihe Verbindungen ein. Alle die zahllosen Körper, welche mit Säuren oder Alkalien oder bestimmten Fermenten unter geeigneten Verhältnissen eine Zuckerart neben einem oder zwei anderen Körpern liefern

sind hierher zu rechnen. Ich will diese Körper *Saccharogene* nennen, da sie irgend eine Zuckerart (*Saccharum*) bei ihrer Spaltung liefern. Ich habe früher einmal diese Substanzen Glukosegenide genannt. Strecker hat diesen Namen in Glukoside umgewandelt, der jetzt allgemein angenommen ist. Es ist aber ganz unzulässig, Dinge mit Namen zu bezeichnen, die etwas anderes bedeuten als das, was diese Dinge in Wirklichkeit sind. Der Name Glukosegenide kann demnach nur für Stoffe gebraucht werden, welche bei ihrer Spaltung Glukose liefern, nicht aber für solche Substanzen die Phloroglucin, Dulcit oder sonst einen Zucker geben. Das Wort Glukoside hat noch eine beschränktere Anwendung als das Wort Glukosegenide, es ist nur anwendbar zur Bezeichnung von Stoffen, die wirklich aus Glukose und einem anderen Körper gebildete Verbindungen sind. Von allen in der Natur aufgefundenen Saccharogenen ist aber bis jetzt noch für kein Einziges der Beweis geliefert, dass es durch Vereinigung von Glukose mit einem anderen Körper entstanden ist. Ein Glukosegenid ist noch nicht nothwendig ein Glukosid. Ich habe bei der Untersuchung des Saponin vor Jahren bemerkt, dass es durch Säuren gespaltet wird und dabei ein in Alkohol unlösliches Product von der Zusammensetzung des Gummi giebt, das bei weiterer Einwirkung der Säure erst in Zucker übergeht. Es giebt also Glukosegenide die keine Glukoside sind, d. h. Stoffe, die bei der Spaltung Zucker geben, aber keine Zuckerverbindungen sind. Der Name Saccharogene oder Saccharogenide hilft über diese Schwierigkeiten hinweg, er sagt nicht mehr, als dass ein Körper in mehrere zerfallen kann, wovon einer eine Zuckerart ist. Glukosegenide und Glukoside sind Bezeichnungen für Unterabtheilungen der Saccharogene. Die Behandlung der Saccharogene mit Wasser oder Weingeist und Natriumamalgam verspricht, wenigstens in vielen Fällen eine Aufklärung über die Natur dieser Verbindungen.

In der Mehrzahl der Fälle findet man bei genauerer Untersuchung in den Pflanzen neben den Saccharogenen diejenigen Körper vor, aus denen sie entstanden sind. So habe ich in der Rosskastanie neben dem Aesculin das Aesculetin, neben

Fraxin das Fraxetin aufgefunden, Alizarin ist in der Färberröthe neben der Ruberythrinsäure enthalten, in der Rinde von *Fraxinus excelsior* hat Gintl neben Fraxin auch Fraxetin gefunden. Das Chinovin ist fast stets von Chinovasäure begleitet. Wir können sagen, dass sich in jeder Pflanze Stoffe der Fettreihe und Stoffe der aromatischen Reihe neben einander vorfinden, durch Verbindung eines Stoffes der ersten mit einem Stoffe der zweiten Reihe entsteht eine Anzahl der Saccharogene.

Sehen wir ganz ab von den organischen Basen die der Wechselwirkung organischer Substanzen und des Ammoniak ihre Entstehung verdanken, die nicht in jeder Pflanze vertreten sind durch einen Repräsentanten, ebenso von den stickstoffhaltigen Säuren, z. B. Myronsäure und gewissen Amidon, z. B. dem Asparagin, die in ähnlicher Weise entstehen wie die Alkaloide, so bleiben uns nur noch die eiweissartigen Körper als allgemeine Bestandtheile der Pflanzen neben den Gliedern der Fett- und der aromatischen Reihe.

Die Thatsache, dass bei der Oxydation der Eiweisskörper neben fetten Säuren und deren Aldehyden, auch Bittermandelöl und Benzoësäure entsteht, dass bei der Behandlung derselben mit gewissen Fermenten (Pankreassaft), so wie durch die Einwirkung von Reagentien, die eine Spaltung bewerkstelligen, neben dem Leucin auch Tyrosin entsteht, neben einem stickstoffhaltigen Gliede der Fettreihe also gleichzeitig ein Derivat der Oxybenzoësäure, spricht deutlich genug dafür, dass die sogenannten Proteïnsubstanzen nur durch Verbindung von Körpern der Fettreihe mit Substanzen der aromatischen Reihe entstehen. Beide Substanzen dieser zwei Reihen sind durch Wechselwirkung mit Ammoniak in stickstoffhaltige Körper übergegangen. Der Schwefelgehalt der meisten Proteïnsubstanzen ist vielleicht gleichfalls auf die beiden Componenten vertheilt. Es ergibt sich aus allem dem, was hier gesagt wurde zur Genüge, dass Gallussäure, Chinasäure, Benzoësäure u. s. w., nicht Producte der retrograden Metamorphose, dass sie keine Excretionsproducte sind, so wenig als die Aepfelsäure oder Oxalsäure, weil man Krystalle von oxalsaurem Kalk in den Zellen mancher Pflanzen abgelagert

findet. Excrete der Pflanzen sind der Sauerstoff, den die Pflanzen aus Kohlensäure und Wasser abscheiden, die Bestandtheile, welche die Blüthentheile in sich enthalten, nachdem sie von der Pflanze sich getrennt haben, die Körper, welche in der sich bei manchen Pflanzen ablösenden Borke sich vorfinden, die Bestandtheile des Fruchtfleisches und der Capseln und anderweitiger Pflanzentheile, welche sich vom Organismus der Pflanze trennen und zur Bildung neuer Stoffe in der Pflanze eben deshalb keine Verwendung mehr finden, die Kohlensäure die keimende Samen abgeben u. s. w. nicht aber Materien von denen es sich beweisen lässt, dass aus ihnen fort und fort neue Bestandtheile herausgebildet werden und das Material zum Aufbau neu zu bildender Organe geliefert wird. Aus dem Rosskastaniengerbstoff wird Aesculin, Fraxin, Quercitrin, Argyraescin, Aphrodaescin und Aescinsäure gebildet, er kann also kein Excret genannt werden.

Ich halte es nicht für überflüssig hier ein paar Worte über die Bildung von Harzen aus Gerbsäuren oder Gerbstoffen und die Bildung der Gerbstoffe selbst hinzuzufügen.

Das Wort Harz ist in chemischer Beziehung ohne allen Sinn. Eine organische Base, eine Säure, eine Verbindung aus der Classe der zusammengesetzten Aether, irgend ein indifferenten Körper aus den verschiedensten Classen kann mehr oder weniger Aehnlichkeit mit Mastix oder Colophonium haben und somit ein Harz genannt werden. Gemische verschiedener Substanzen, deren keine Aehnlichkeit mit einem sogenannten Harze hat, können eine Masse von dem Aussehen des Terpentin geben. Viele Substanzen geben nach dem Schmelzen eine Masse, die man ein Harz nennen kann und kehren durch blosses Lösen in einem geeigneten Lösungsmittel und Verdunsten desselben in ihren früheren Zustand zurück, in dem sie keine Aehnlichkeit mit den sogenannten Harzen zeigen. Kleine Mengen eines tropfbarflüssigen Körpers hindern oft die Krystallisation eines festen Körpers. Die geringe Menge der Verunreinigung ist die Ursache, dass eine Substanz, die Niemand für ein Harz erklären würde, das Aussehen eines sogenannten Weichharzes hat. Da man von einem krystallisirten Euphorbiumharz oder Elemiharz u. s. w.

spricht, so kann Amorphismus als keine wesentliche Eigenschaft der Harze gelten. Die Löslichkeit in gewissen Lösungsmitteln ist eben so wenig für die Harze charakteristisch als ihre Unlöslichkeit in anderen Flüssigkeiten. Schwerlöslichkeit in Wasser ist fast die einzige Eigenschaft, die allen sogenannten Harzen zukömmt. Im Uebrigen giebt es Harze, die in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff oder nur in zwei von diesen Flüssigkeiten oder nur in einer derselben löslich sind. Mit Hülfe anderer gelöster Substanzen sind sie häufig in Wasser löslich, weshalb jedes wässerige Decoct eines Pflanzentheiles fast ohne Ausnahme wenigstens eine Spur von sogenannten Harzen gelöst enthält.

Da nun das Wort Harz eben so wenig Sinn hat in chemischer Beziehung, wie das Wort Farbstoff, welches Berberin, Indigo und Chrysophansäure zusammenwirft, so könnte man die Bildung von Harzen vom chemischen Standpunkte ganz gut mit Stillschweigen übergehen. Da aber von mehreren Pflanzenphysiologen behauptet wird, dass die sogenannten Harze aus Gerbstoffen entstehen, so will ich hier kurz anführen, welche Erfahrungen ich in dieser Beziehung gemacht habe.

Wenn das wässerige Decoct der Rosskastanienrinde mit Bleizuckerlösung nur so lange versetzt wird, als ein grossflockiger, dunkler Niederschlag dadurch entsteht und die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit wird, wobei das entstehende Schwefelblei Aesculetin und einige andere Stoffe in sich aufnimmt, so erhält man durch Abfiltriren vom Schwefelblei eine Flüssigkeit, welche mit essigsaurer Thonerdelösung versetzt wenig, beim Sieden dagegen mehr von einer Verbindung des Gerbstoffs mit Thonerde giebt. Durch Zusatz von Ammoniak zu dem Filtrate von diesem Niederschlage entsteht noch eine weitere Ausscheidung der Thonerdeverbindung des Gerbstoffs. Wenn man statt einer Lösung von essigsaurer Thonerde das Hydrat der Thonerde anwendet, so erhält man ebenfalls das Thonerdesalz des Gerbstoffs. Wird nun eine solche Gerbstoffthonerde mit Wasser ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann wasserfreier Weingeist zugefügt, so

erhält man zwei Schichten von Flüssigkeit, eine leichtere Schichte einer alkoholischen Gerbstofflösung und eine schwerere Schichte von schwefelsaurer Thonerde, die nach einiger Zeit erstarrt. Wird bei diesen Manipulationen nicht jeder Ueberschuss an Schwefelsäure vermieden und nicht bei dem Hinzubringen von Schwefelsäure in geeigneter Menge jede Erhöhung der Temperatur sorgfältig vermieden, so verliert man einen grossen Theil des Gerbstoffs. Er geht in diesem Falle zum grossen Theil in eine Substanz über, welche in Wasser nur in äusserst geringer Menge löslich ist, sich in Alkohol leicht löst und nach dem Verdunsten als rothbraune, durchscheinende, der *Aloë soccotrina* ganz ähnliche, in der Wärme weiche, in der Kälte spröde Masse zurückbleibt. Unter kaltem Wasser zerfällt diese Masse zu einem blassrothfarbenen Pulver, welches in Weingeist mit rothbrauner Farbe sich löst und nach dem Verdunsten wieder als harzartiger Rückstand bleibt. Die unter Wasser zerfallene Substanz über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet besitzt einen deutlichen Moschusgeruch. Dieses aus Gerbstoff entstandene Harz ist zusammengesetzt wie der Gerbstoff selbst und giebt mit Kalihydrat erhitzt Phloroglucin und Protocatechusäure wie der ursprüngliche Gerbstoff, d. h. dieses Harz ist eine isomere Modification des Gerbstoffs. Der von mehreren Pflanzenphysiologen bemerkte Uebergang von Gerbstoff in Harz kann also ganz einfach in der Umwandlung eines in Wasser löslichen Gerbstoffs in eine in Wasser schwer lösliche Modification desselben bestanden haben.

In den Nadeln von *Abies pectinata* ist ein Gerbstoff neben einer leicht krystallisirbaren Substanz enthalten. Der Gerbstoff der Nadeln geht durch Erhitzen mit Salzsäure in einen schön rothgefärbten Körper über. Seine wässerige Lösung wird durch Salzsäure gefällt. Der Niederschlag löst sich nach Entfernung der salzsauren Mutterlauge mit Leichtigkeit wieder in Wasser auf. Wird aber der mit Salzsäure gefällte Gerbstoff sammt der in dem Niederschlage eingeschlossenen Mutterlauge mit Aether übergossen und in einem verschlossenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so ist er nach mehreren Stunden zu einer in Wasser

unlöslichen, elastischen Masse coagulirt. Eine ähnliche Coagulation erleidet der Rosskastaniengerbstoff bei gleicher Behandlung. In der Samenhaut unreifer Rosskastanien ist eine reichliche Menge von Gerbstoff enthalten, die zum grössten Theil durch einen andern Körper, den ich bis jetzt nicht rein erhalten konnte zu einer rehfarbenen, elastischen Masse umgewandelt wird, die sich weder in Wasser noch in Wein-geist löst.

Was die von Pflanzenphysiologen beobachtete Entstehung von Gerbstoffen aus Cellulose betrifft, so ist es höchst wahrscheinlich, dass die Cellulose dabei in der Weise zur Entstehung eines Gerbstoffs, der ein Saccharogen ist, beiträgt, dass sie sich in ein Kohlehydrat umwandelt, das in Wasser löslich ist und im Momente der Entstehung in Berührung mit einem Körper der aromatischen Reihe sich mit diesem zu einem Gerbstoff verbindet. Bei der Bildung von Gerbstoffen, die keine Saccharogene sind, dürfte die Cellulose wohl kaum sich betheiligen.

Wie endlich in den Pflanzen Körper der aromatischen Reihe aus Gliedern der Fettreihe entstehen, z. B. Protocatechusäure aus Phloroglucin gebildet werden kann, ist eine Frage, mit deren Lösung ich eben beschäftigt bin. Die Samen der Pflanzen enthalten das Material, aus dem die Bestandtheile der jungen Pflanzen in der ersten Entwickelungsperiode sich bilden. In vielen Samen findet sich eine Anzahl von Stoffen die wir auch in den anderen Theilen der Pflanze vorfinden. Die Kaffeegerbsäure und das Coffein der Kaffeebohnen kann fertig in die ersten jungen Blätter der *Coffea arabica* übergehen. Allein zahlreiche Bestandtheile von Samen finden wir nur in diesen, nicht aber in den übrigen Theilen der Pflanze, die sich daraus entwickelt. In diesen Fällen müssen die Bestandtheile der Samen gewisse Veränderungen erleiden, um zu Bestandtheilen der jungen Pflanze zu werden. In manchen Fällen muss ein Stoff eine Oxydation, in anderen eine Spaltung erleiden, um in die Bestandtheile der jungen Pflanze übergeführt, d. h. in die Stoffe, aus denen er gebildet wurde, zurückverwandelt zu werden. Es ist weiter oben darauf hingewiesen worden, dass das Eiweiss und seine

nächsten Verwandten, entstanden durch das Zusammentreten von Gliedern der Fettreihe und aromatischen Reihe, bei der Oxydation fette Säuren und deren Aldehyde neben Benzoösäure und deren Aldehyd liefern. Der Keimungsprocess ist mit einem lebhaften Oxydationsprocess der Bestandtheile der Samen verbunden und ein einziger Eiweisskörper in einem Samen kann mithin das erste Glied der Fettreihe, so wie das Anfangsglied der aromatischen Reihe gleichzeitig für die sich entwickelnde junge Pflanze liefern.

XIX.

Ueber die Umwandlung der Gallussäure in Gerbsäure.

Von

Dr. Julius Löwe.

Bis jetzt ist die Gallussäure für ein Derivat der Galläpfelgerbsäure gehalten worden, da die Versuche zu der That-
sache führten: dass bei der Behandlung von Galläpfelgerbsäure mit verdünnten mineralischen Säuren, wie Schwefelsäure und Salzsäure in der Siedhitze, mit oder ohne Luftzutritt, sich krystallisirende Gallussäure neben Zucker und Ellagsäure bildet. Die Ansicht: dass die Galläpfelgerbsäure ein Glykosid sei, ist durch die Arbeiten von Rochleder und Knop mit allem Rechte in Zweifel gezogen worden, denn der Körper, welchen man nach den bis jetzt bekannten Methoden seiner Reindarstellung für reine Galläpfelgerbsäure gehalten, ist doch sicher nur als ein mehr oder minder gereinigtes Tannin zu betrachten, wenn man Tannin als Collectivname gelten lässt für ein wechselndes Gemenge von Körpern, in welchem die fertig gebildete Ellagsäure und noch in weit höherem Grade die in ihm fertig gebildete Gallussäure den grössten Gewichts-Antheil hat. Ich werde in einer späteren Mittheilung über Tannin auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückkommen, denn in gegenwärtiger Arbeit ist es nur mein Zweck, zu zeigen, dass die Gerbsäure von Galläpfelgerbsäure ein Oxydationsproduct der Gallussäure ist. In unseren Hand- und Lehrbüchern ist unter den Eigenschaften der Gallussäure