

LVII.

Ueber einige Bestandtheile der Blätter und Rinde von
Cerasus acida Borekh.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.-

(Im Ausz. a. d. 59. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch.
zu Wien 1869.)

Vf. hat in den Blättern von *Pyrus Malus* eine von ihm Isophloridzin genannte Verbindung aufgefunden, welche ein Mittelglied zwischen dem Phloridzin der Stammrinde und dem Amygdalin der Samen im Apfelbaume ist; derselbe hat neuerdings geprüft, ob sich Isophloridzin auch in den Blättern von anderen Pflanzen finde, welche Phloridzin in der Wurzel- oder Stamm-Rinde und Amygdalin im Samen enthalten, und gefunden, dass Weichselblätter kein Isophloridzin und kein Phloridzin, sondern Amygdalin enthalten.

Das Amygdalin ist von demselben nicht als solches dargestellt, aber er hat die daraus entstehende Blausäure und Bittermandelöl nachgewiesen, letzteres in Benzoësäure und diese in ihren Aethyläther übergeführt, so dass kein Zweifel an dem Vorkommen des Amygdalin in den Blättern statt haben kann.

In dieser Beziehung kommen die Blätter von *Cerasus acida* mit denen des Kirschlorbeers überein. Die Menge des Amygdalin in den Weichselblättern ist aber bedeutend geringer als in den Kirschlorbeerblättern.

Wicke giebt an, dass die Blätter, die Rinde der Wurzel und Aeste, so wie die jungen Triebe von *Cerasus dulcis* kein Amygdalin enthalten. Vf. glaubt nicht, dass der Unterschied in der Zusammensetzung der Blätter von *Cerasus dulcis* und *acida* so gross sei. Wicke hätte aber gewiss Amygdalin gefunden, wenn es in seinem Material vorhanden gewesen wäre. Es ist also höchst wahrscheinlich, dass das Amygdalin sich nicht zu jeder Zeit sondern nur in gewissen Entwicklungs-epochen vorfindet.

Ob das Amygdalin der Weichselblätter krystallisirtes

oder amorphes Amygdalin sei, welches letztere nach Liebig und Wöhler, Denk und Winkler in den Kirschlorbeerblättern vorkommt, lässt Vf. unentschieden.

Eine Substanz, welche sich in grosser Menge in den Weichselblättern findet, ist die *Citronensäure*.

Versetzt man ein wässeriges Decoct der Blätter mit Bleizuckerlösung, wäscht den entstandenen Niederschlag zuerst mit essigsäurehaltendem Wasser, dann mit Weingeist aus, vertheilt ihn in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein, so erhält man nach Entfernung des Schwefelblei eine Flüssigkeit, die mit Kalkwasser im Ueberschuss versetzt einen geringen Niederschlag giebt. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, giebt auf Zusatz von Bleizuckerlösung einen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade zur Syrupsdicke eingengt. Nach mehrtägigem ruhigen Stehen erstarrt dieser Rückstand zu Krystallen, die zwischen Löschpapier gepresst und in Alkohol und Wasser enthaltendem Aether gelöst wurden. Die filtrirte Lösung wurde im Wasserbade erwärmt, bis der Aether verjagt war, und die dicke zurückbleibende Flüssigkeit sich mehrere Tage überlassen. Auf diese Art wurden farblose Krystalle von Citronensäure erhalten.

0,2013 der bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrockneten Krystalle gaben 0,2775 Kohlensäure und 0,0784 Wasser.

	Ber.	Gef.
C ₆	37,50	37,59
H ₈	4,17	4,33
O ₇	58,33	58,08
	100,00	100,00

Die Weichselblätter enthalten ausserdem eine ausserordentlich kleine Menge von *Quercetin*.

Ausserdem findet sich darin noch eine Spur einer Substanz, welche sich durch Einwirkung verdünnter Salzsäure in der Wärme in Quercetin und ein Kohlehydrat zerlegt, welches letztere sehr leicht durch längere Einwirkung der

verdünnten Säure unter Ausscheidung von braunen Flocken einer humusartigen Substanz verändert wird.

Die Weichselblätter enthielten ferner eine kleine Menge eines dem Kastaniengerbstoff ähnlichen, damit aber nicht identischen Körpers.

Die wässrige Lösung desselben mit Salzsäure versetzt und längere Zeit auf 100° C. erwärmt, scheidet rothe Flocken ab, welche bei 105° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigten.

	Ber.	Gef.
C ₂₁	60,58	60,88
H ₂₀	4,81	5,06
O ₉	34,61	34,06
	100,00	100,00

Diese Substanz ist offenbar noch fähig bei erhöhter Temperatur Wasser abzugeben, und als C₂₁H₁₈O₈ + H₂O oder als C₂₁H₁₆O₇ + 2H₂O anzusehen, wie aus dem später Folgenden mit Wahrscheinlichkeit hervorgeht.

Die Menge dieser Substanz in den Blättern war so gering, dass an eine nähere Untersuchung nicht zu denken war. Vielleicht enthalten die Blätter im Frühjahr mehr davon. Das rothe Zersetzungsproduct löst sich in Alkalien mit grüner Farbe.

Da über die Bestandtheile der Rinde von *Cerasus acida* nichts bekannt ist, so hat Vf. auch mit dieser Rinde eine Anzahl von Versuchen angestellt und dabei sein Augenmerk auf die Substanzen gerichtet, welche unter dem Namen Phlobaphen als Bestandtheil der Rinden der verschiedensten Pflanzen angegeben werden.

In der Rinde des Stammes von *Cerasus dulcis* ist von de Koninck eine kleine Menge von Phloridzin aufgefunden worden. Vf. hat weder Phloridzin noch Isophloridzin, noch endlich Amygdalin in der von ihm untersuchten Rinde von *Cerasus acida* nachweisen können. Sie enthielt eine unendlich geringe Menge eines krystallisirten Körpers, der vielleicht die Stelle des Phloridzin vertritt.

Ein wässriges Decoct der Rinde wurde nach dem Erkalten mit einer Lösung von essigsaurem Zink versetzt, wo-

durch ein grauer Niederschlag (I) entstand, der auf Filtern gesammelt und mit Wasser gewaschen wurde.

Das Filtrat von diesem Niederschlage mit mehr essigsaurer Zinklösung versetzt, wird beim Erhitzen bis zum Sieden trüb und giebt einen Niederschlag von braungelber Farbe. Niederschlag II. Die von diesem Niederschlage durch Filtration getrennte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Bleizuckerlösung anfangs einen zimmtfarbenen Niederschlag, der auf Filtern gesammelt wurde. Niederschlag III. Das Filtrat mit Bleizuckerlösung vollständig ausgefällt, giebt einen blass rehfarbenen Niederschlag, der mit IV bezeichnet werden soll.

Wird der mit I bezeichnete Zinkniederschlag in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und die Masse auf ein Filter gebracht, so geht eine Flüssigkeit durch das Filter, welche wenig gefärbt ist. Im Wasserbade eingeeengt und mit Alkohol vermischt, lässt sie gelatinöse Flocken eines Pektinkörpers fallen. Die alkoholische, von den Flocken abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur unbedeutende Mengen von organischer Substanz.

Wird der Weingeist im Wasserbade verjagt, so bleibt eine kleine Menge eines röthlichen, harzigen Körpers zurück; der bei 100° C. eingetrocknet, sich in Wasser nur noch zum Theil löst. Das mit Wasser gewaschene Schwefelzink wurde mit Weingeist von 90 p.C. Alkoholgehalt ausgewaschen. Der weingeistige Auszug ist dunkelbraun, in dünnen Schichten gelb gefärbt. Nach dem Verjagen der grössten Menge des Alkohols und Zusatz von Wasser entsteht starke Trübung. Nach einiger Zeit setzt sich eine braune, leicht zu gelbbraunem Pulver zerreibliche, harzige Substanz ab.

Diese Substanz wurde in Alkohol gelöst und die concentrirte Lösung mit Aether zersetzt, wodurch der grösste Theil der Substanz niedergeschlagen wurde. Ein kleiner Theil bleibt in dem Gemisch von Alkohol und Aether gelöst. Wird der Aether abdestillirt, der Alkohol im Wasserbade verjagt und der Rückstand mit Aether allein behandelt, so bleibt derselbe Körper, welcher durch Aether aus der Alkohollösung gefällt wurde, zurück und der Aether färbt sich goldgelb. Wird er durch Destillation entfernt, so bleibt ein gelber Rück-

stand, der aus wenig von einem gelben festen Körper und einem schmierigen halbflüssigen Fett besteht. Die Menge des in Aether löslichen Gemisches ist ungemein gering. Der durch Aether aus der Alkohollösung fällbare Körper ist die Hauptmasse der Substanzen, welche in dem Zinkniederschlage enthalten sind.

Die durch mehrere Stunden bei 105° C. im Kohlensäurestrom getrocknete Substanz enthält noch Wasser. In dem Zustande von Trockenheit, in welchem er zu der obigen Analyse verwendet wurde, entspricht seine Zusammensetzung der Formel $4C_{27}H_{26}O_{12} + 3H_2O$.

	Ber.	Gef.
C	58,33	58,12
H	4,95	5,18
O	36,72	36,70
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Der Niederschlag II durch essigsaures Zink in der Siedhitze erhalten, mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, giebt ein Filtrat, welches wenig gefärbt ist, beim Einengen im Wasserbade geringe Mengen eines ziegelrothen Pulvers fallen lässt. Das von dem rothen Körper abfiltrirte concentrirte Fluidum mit Alkohol versetzt, giebt Flocken eines Pektinkörpers. Das auf dem Filter befindliche, mit Wasser gewaschene Schwefelzink giebt an Weingeist von 90 p.C. Alkoholgehalt viel von dem braunen harzigen Körper ab, der auch im Zinkniederschlage I enthalten ist. Die Analyse ergab folgende procentische Zusammensetzung:

C	58,01
H	5,29
O	<hr/> 36,70
	<hr/> 100,00

Wird der zimmtbraune Niederschlag III, welchen Bleizuckerlösung in dem Filtrate des Zinkniederschlags II hervorbringt, mit Wasser gewaschen, und dann mit Essigsäure behandelt, so lösen sich beiläufig fünf Sechstheile mit rother Farbe auf. Der nicht in Lösung gegangene Theil wird zum Theil von Weingeist von 90 p.C. Alkoholgehalt mit rothbrauner Farbe aufgelöst. Der auch in Weingeist ungelöst gebliebene

Antheil mit Wasser zerrieben und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, giebt neben Schwefelblei eine rothe Flüssigkeit, die im Wasserbade eingedampft wird.

Der rothe Rückstand löst sich nach vollkommenem Austrocknen bei 100° C. in Wasser nur zum Theil auf. Ein rother pulvriger harzartiger Körper bleibt ungelöst zurück, das Wasser enthält *Citronensäure* in Lösung. Die Menge dieser Säure in der Rinde ist ungleich geringer als die in den Blättern enthaltene Quantität, so dass die Bildung der Citronensäure in den Blättern ausser Zweifel steht.

Die Lösung, welche durch Behandeln des Niederschlags III mit Essigsäure erhalten wurde, wird auf Zusatz von Wasser milchig getrübt und lässt sich durch Filtriren nicht klar erhalten. Wird Schwefelwasserstoff in diese Flüssigkeit eingeleitet, so entsteht ein cochenillrother Niederschlag. Er wird auf einem Filter gesammelt. Das Filtrat ist in dünnen Schichten weingelb, in dickeren Schichten rothgelb gefärbt.

Es wurde im Vacuum der Destillation unterworfen, der syrupdicke Destillationsrückstand mit wasserfreiem Alkohol versetzt und die rothe Lösung von einem ausgefällten, weissen Niederschlage durch ein Filter getrennt. Das Filtrat wurde im Vacuo destillirt, der trockene Destillationsrückstand in der kleinsten erforderlichen Menge von Wasser gelöst. Diese Lösung giebt mit gepulvertem Glaubersalz versetzt eine Ausscheidung von braungelben, in Fäden ziehbaren Harzflocken, von denen die Flüssigkeit abgegossen werden kann. Zusatz von Kochsalzkrystallen erzeugt eine abermalige Ausscheidung von solchen Flocken.

Das durch Glaubersalz gefällte Harz wurde mit Wasser geknetet, dann über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht und getrocknet. Trocken ist es spröde, leicht zu einem hell gelblichbraunen Pulver zerreiblich. Die Analyse führte zu folgender Zusammensetzung:

	Ber.	Gef.
C ₂₇	58,80	58,88
H ₂₇	4,90	5,02
O _{12,5}	36,30	36,10
	100,00	100,00
$2C_{27}H_{26}O_{12} + H_2O.$		

Das durch Kochsalz gefällte Harz mit erneuten Wassermengen geknetet, dann im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, gleicht dem eben erwähnten Körper vollkommen in allen Eigenschaften.

Die wässerige, beim Auskneten dieser Substanz mit Wasser erhaltene gelbe Lösung wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und dadurch eine Spur eines gelben Körpers und eine kleine Menge eines schmierigen Fettes weggenommen. Nach dem Austreiben des Aethers im Wasserbade wurde die wässerige Lösung über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht. Nach zwölf Stunden war die Flüssigkeit trüb geworden. Sie wurde filtrirt, das klare Filtrat über Schwefelsäure im Vacuo zur Trockne gebracht.

Der trockene spröde Rückstand wurde im wasserfreien Alkohol gelöst und die Lösung durch Aether gefällt. Der Aetheralkohol bleibt goldgelb gefärbt, er wurde abgegossen und die gefällte Substanz mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet. Bei 100° C. im Kohlen säurestrom getrocknet hatte sie die Zusammensetzung:

$$4C_{27}H_{26}O_{12} + 3H_2O.$$

	Ber.	Gef.
C	58,33	58,08
H	4,95	5,29
O	36,72	36,63
	100,00	100,00

Der Körper $C_{27}H_{26}O_{12}$ würde mit einem rothen harzartigen Körper gemengt erhalten worden sein, wenn man die Rinde nach dem Verfahren behandelt hätte, welches für die Gewinnung des Phlobaphen angegeben ist. Das Phlobaphen der Rinde von *Cerasus acida* ist also ein Gemenge von dem eben erwähnten braungelben und einem rothen Körper. Vf. nennt den ersteren = $C_{27}H_{26}O_{12}$ Fuscophlobaphen der Weichselrinde, den rothen Körper, von dem später die Rede sein wird, Rubrophlobaphen der Weichselrinde.

Derselbe hat sich vergebens bemüht, Salze dieses Körpers von constanter Zusammensetzung darzustellen.

Das Fuscophlobaphen der Weichselrinde wird durch verdünnte Mineralsäuren bei 100° C. zerlegt in einen ziegelrothen harzartigen Körper und ein Kohlehydrat. Die Zersetzung

wurde ein Mal durch Schwefelsäure, ein zweites Mal durch Salzsäure bewirkt.

Fuscophlobaphen wurde mit Wasser zum Sieden erhitzt, verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und das Gemisch mehrere Stunden bei 100° C. erhalten, während zur Vermeidung von Oxydation ein Strom von Kohlensäure durch das Gefäß geleitet wurde. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit erhitzt, von dem Ungelösten durch ein Filter getrennt, die Schwefelsäure aus dem Filtrat mit kohlensaurem Baryt entfernt und die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Der amorphe Rückstand war barythaltig, seine Zusammensetzung nach Abzug der kleinen Menge Baryt entsprach der Formel $C_{18}H_{40}O_{20}$ oder $3(C_6H_{12}O_6) + 2H_2O$.

Das Wasser konnte nicht durch Trocknen bei höherer Temperatur entfernt werden, da die Substanz durch Erwärmen eine Zersetzung erlitt. Die Fehling'sche Flüssigkeit wurde durch dieses Kohlehydrat sehr leicht reducirt. Es konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Das neben diesem Zucker erhaltene Spaltungsproduct von ziegelrother Farbe, mit Wasser zerrieben und mit Wasser gewaschen, erst im Vacuo über Schwefelsäure und dann im Kohlensäurestrom bei 105° C. getrocknet, ergab bei der Analyse folgende Zusammensetzung: $2C_{21}H_{18}O_8 + H_2O$.

	Ber.	Gef.
C	61,91	62,13
H	4,67	4,76
O	33,42	33,11
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

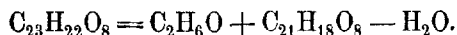
Eine Quantität von Fuscophlobaphen wurde bei 100° C. mit Wasser und Salzsäure behandelt. Nach dem Erkalten wurde die salzsaure Flüssigkeit von dem Ungelösten abgossen und dieses mit Alkohol zum Sieden erhitzt. Es blieb ein Theil ungelöst, während ein Theil sich löste. Der ungelöste Theil zeigte dieselbe Zusammensetzung, wiewohl andere Eigenschaften als das in Alkohol lösliche Fuscophlobaphen.

Dieser Körper war roth, im feuchten Zustande gelatinös, wie der coagulirte Gerbstoff der Rosskastanie unlöslich in

allen Lösungsmitteln mit Ausnahme siedender Kalilösung, und besass dieselbe Zusammensetzung wie das Fuscophlobaphen.

Der in Alkohol lösliche Theil war durch Aetherificirung des Spaltungsproductes, $C_{21}H_{15}O_8$, entstanden. Nach Verjagen des Alkohols im Wasserbade und nach dem Abkühlen des Rückstandes blieb er als rothes Pulver zurück von der Zusammensetzung $4C_{23}H_{22}O_8 + 3H_2O$.

	Ber.	Gef.
C	62,80	62,67
H	5,35	5,36
O	31,85	31,97
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

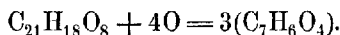


Wird Fuscophlobaphen mit schmelzendem Kalihydrat, die Schmelze nach dem Erstarren mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und im Sandbade der Destillation unterworfen, so erhält man ein Destillat, in welchem eine kleine Menge von Ameisensäure leicht nachweisbar ist, ausserdem enthält das saure Destillat Essigsäure und Propionsäure.

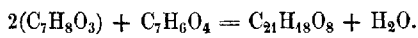
Neben diesen flüchtigen Säuren entstehen bei dem Schmelzen des Fuscophlobaphen mit Kali noch zwei Substanzen, die durch Schütteln mit Aether aus der mit Schwefelsäure behandelten Masse ausgezogen werden können. Wird der Aether im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleizuckerlösung versetzt, so entsteht ein Niederschlag, der zum Theil nach Zusatz von Essigsäure sich löst, zum Theil aber ungelöst bleibt. Der ungelöste Theil wurde in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff behandelt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade eingeeengt und zum Krystallisiren hingestellt. Es bildeten sich bald Krystalle von Oxalsäure. Diese Säure entsteht wie die Ameisen-, Essig- und Propionsäure aus dem Kohlenhydrat des Fuscophlobaphen. Die essigsäure Lösung, welche vom oxalsauren Blei durch Filtriren getrennt war, wurde mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und ruhig hingestellt. Es bildeten sich nach einigen Tagen

Krystalle von röthlicher Farbe, welche mit kohlensaurem Baryt und Wasser behandelt, eine Lösung gaben, welche sich mit Eisenvitriollösung blau färbt. Die Lösung der Krystalle in Wasser wurde durch Eisenchlorid intensiv grün, die grüne Lösung durch Zusatz von kohlensaurem Natron blutroth gefärbt. Die Krystalle sind also Aescylsäure. (Protocatechusäure).

Das neben Zucker aus dem Fuscophlobaphen durch Einwirkung von Mineralsäuren gebildete Spaltungsproduct, $C_{21}H_{18}O_8$, ist das Material, aus dem sich die Aescylsäure durch Oxydation bildet.



Die Substanz, $C_{21}H_{18}O_8$, hat die Zusammensetzung von 2 At. Aescylalkohol und 1 At. Aescylsäure weniger 2 At. H_2O .



Aescylalkohol Aescylsäure

Nascirender Wasserstoff aus Natriumamalgam entwickelt, wirkt auf das Fuscophlobaphen der Weichselbaumrinde ein. Wird dieses mit Wasser übergossen und Natriumamalgam eingetragen, so entsteht eine anfangs dunkle Lösung, die immer lichter wird. Auf Zusatz von Schwefelsäure fällt ein licht fleischrother Körper in voluminösen Flocken heraus. Die Zusammensetzung dieses Körpers bei $100^\circ C$. im Kohlensäurestrom getrocknet, entspricht der Formel $2C_{27}H_{26}O_{11} + H_2O$.

	Ber.	Gef.
C	60,56	60,49
H	5,05	5,32
O	34,39	34,19
	100,00	100,00

Das Fuscophlobaphen, $C_{27}H_{26}O_{12}$, hat somit 1 At. O verloren und ist zu $C_{27}H_{26}O_{11}$ geworden.

Es wurde oben angegeben, dass der durch Bleizucker erzeugte Niederschlag III sich zum Theil in Essigsäure löst, dass diese Lösung mit Wasser verdünnt sich trübt und Schwefelwasserstoff darin einen cochenillerothen Niederschlag erzeugt, der auf einem Filter gesammelt wurde. Nach dem Waschen mit Wasser wurde das rothgefärbte Schwefelblei vom Filter genommen, in Wasser vertheilt und diesem eine

sehr kleine Menge von Kalilauge zugesetzt. Das Gemisch wurde auf ein Filter gebracht. Die abtropfende rothbraune Lösung liess man in ein Gefäss fliessen, welches verdünnte Salzsäure enthielt. Es schieden sich Flocken von licht fleisch-rother Farbe ab, die auf einem Filter gesammelt wurden. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume war die Substanz leicht zerreiblich zu einem rothen Pulver. Dieser ziegelrothe Körper ist das Rubrophlobaphen der Weichselbaumrinde. Wie die gefundene Zusammensetzung zeigt, enthält dieser Körper Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnisse wie Wasser.

	Ber.	Gef.
C ₃₅	57,85	57,82
H ₃₄	4,68	4,89
O ₁₇	37,47	37,29
	100,00	100,00

Es wurde oben erwähnt, dass der in Essigsäure unlösliche Theil des Niederschlags III nach dem Ausziehen mit Weingeist mit Schwefelwasserstoff behandelt, eine Lösung giebt, welche Citronsäure enthält, dass diese Lösung beim Verdunsten im Wasserbade und Behandeln des Verdunstungsrückstandes mit Wasser an dieses Citronsäure abgiebt, während ein rother Körper ungelöst zurückbleibt. Dieser Körper ist ebenfalls Rubrophlobaphen.

	Ber.	Gef.
C ₃₅	59,32	59,29
H ₃₂	4,52	4,56
O ₁₆	36,16	36,15
	100,00	100,00

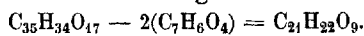
Das Rubrophlobaphen giebt bei Behandlung mit Mineralsäuren keinen Zucker. Bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure bei 100° C. wurde eine Substanz von der Farbe des Colcothar erhalten, welche in Wasser so wie in Weingeist sich nur spurenweise auflöste. Mit Wasser gewaschen und bei 98° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, hatte sie folgende Zusammensetzung :

	Ber.	Gef.
C ₂₁	60,29	60,22
H ₂₂	5,26	5,36
O ₉	34,45	34,42
	100,00	100,00

Die von diesem rothen Körper abfiltrirte schwefelsäurehaltige Flüssigkeit, von Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt befreit, giebt mit Bleilösungen einen schwach röthlich gefärbten Niederschlag, dessen Filtrat nur Spuren organischer Substanz enthält, die nach Entfernung des Blei durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen im Wasserbade als amorpher brauner, wenig in Alkohol, nicht mehr in Wasser löslicher Rückstand verblieb.

Das röthliche Bleisalz, in Wasser vertheilt, und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gab Schwefelblei und eine wenig gefärbte Flüssigkeit, die eingeengt im Wasserbade, nach einiger Zeit Krystalle lieferte, welche nicht von einer röthlichen Substanz gereinigt werden konnten, die ihnen hartnäckig anhing. Ihre wässerige Lösung wurde durch Eisenchlorid schmutzig dunkelgrün gefärbt. Auf Zusatz von Sodalösung wurde die Flüssigkeit schmutzig roth. Die mit kohlensaurem Baryt behandelte Lösung der Krystalle wurde durch Eisenvitriollösung blau. Diese Reactionen sprechen für die Anwesenheit der Aescylsäure.

Zieht man von der Formel des Rubrophlobaphen die Formel ab, welche die Zusammensetzung von 2 At. Aescylsäure ausdrückt, so bleibt die Formel als Rest, welche die Zusammensetzung des rothen Körpers ausdrückt, welcher bei der Behandlung mit Schwefelsäure gebildet worden war.



Rubrophlobaphen

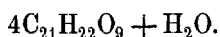
Der Austritt von 2 At. Aescylsäure erfolgt nicht gleichzeitig, sondern 1 At. tritt leichter aus als das zweite, wie aus einem Versuche ersichtlich ist, den ich später beschreiben werde.

Das Spaltungsproduct des Rubrophlobaphen ist in der Rinde auch fertig gebildet vorhanden, in einer Modification, die in Alkohol löslich ist.

Es wurde oben erwähnt, dass der in Essigsäure unlösliche Antheil des Bleiniederschlages III an Weingeist ziemlich viel Substanz abgiebt. Die dunkelrothe, alkoholische Lösung lässt nach dem Verjagen des Alkohols im Wasserbade eine zu Pulver zerreibliche, rothe Masse zurück, die nichts anderes

ist als das Spaltungsproduct des Rubrophlobaphen der Weichselbaumrinde.

Es wurde kurze Zeit bei 120° C. im Kohlensäurestrom getrocknet und hatte dann die Zusammensetzung:



	Ber.	Gef.
C	59,65	59,44
H	5,32	5,35
O	35,03	35,21
	100,00	100,00

Wie weiter oben angegeben wurde, entsteht in dem Filtrate des Bleiniederschlages III durch Bleizuckerlösung ein hell rehfarbener Niederschlag IV. Er wurde auf Filtern gesammelt, mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ist in dünnen Schichten gelb, in dickeren Schichten rothbraun gefärbt. Nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes durch Erwärmen im Wasserbade wurde die Flüssigkeit der Destillation im Vacuo unterworfen. Der feste Rückstand mit wasserfreiem Alkohol erwärmt, löst sich zum grössten Theile auf. Die Lösung wird von einer geringen Menge einer weissen Substanz abfiltrirt und das Filtrat abermals der Destillation im Vacuo unterworfen. Der Destillationsrückstand wird in der geringsten Menge Wasser gelöst und die wässrige Lösung wiederholt mit Aether geschüttelt. Der Aether färbt sich blass weingelb und hinterlässt bei der Destillation einen klebrigen Rückstand, der sich in Wasser grösstentheils löst. Einige gelbliche, klebrige Flocken bleiben in Wasser ungelöst. Die wässrige Lösung, die von den Flocken abfiltrirt wurde, trübte sich im Vacuo über Schwefelsäure und setzte an den Gefässwänden ein klebendes Harz ab, dessen Menge gering war. Die Flüssigkeit liess sich klar abgiessen. Sie wurde im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand liess beim Wiederauflösen in Wasser nochmals eine kleine Menge des klebenden, harzigen Körpers zurück. Die durch ein nasses Filter davon getrennte Flüssigkeit gab nach dem Verdunsten über Schwefelsäure im leeren Raum einen spröden, leicht zu einem licht rehfarbenen Pulver

zerreiblichen Rückstand, dessen Menge so gering war, dass keine nähere Untersuchung angestellt werden konnte.

Bei 110° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, hatte dieser Körper folgende Zusammensetzung:

	Ber.	Gef.
C ₁₄	54,19	54,08
H ₁₄	4,52	4,77
O ₈	41,29	41,15
	100,00	100,00

C₁₄H₁₄O₈ liesse sich allenfalls als C₁₄H₁₀O₆ + 2H₂O und C₁₄H₁₀O₆ als eine Verbindung von Aescylsäure mit dem Aldehyd derselben, als C₇H₆O₄ + C₇H₆O₃ — H₂O ansehen.

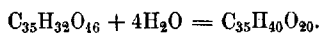
Die durch Schütteln mit Aether von dieser Substanz und einem klebenden Harz befreite wässrige Lösung giebt beim Verdunsten im Vacuo über Schwefelsäure einen Rückstand, der bei 100° C. im Vacuo vollständig getrocknet, zu feinem Pulver zerrieben werden kann. Dieses Pulver ist im Wasser ohne Rückstand löslich. Es wurde in der kleinsten erforderlichen Menge von wasserfreiem Alkohol aufgelöst, die Lösung so lange mit Aether versetzt, als dadurch eine Ausscheidung stattfand.

Der Niederschlag ballte sich bald zusammen und haftete fest an der Wand des Gefässes. Die alkoholisch-ätherische Lösung liess sich von der ausgeschiedenen Masse klar abgiessen. Man destillirte im Wasserbade den Aether und einen Theil des Alkohols ab und brachte den Rückstand der Destillation über Schwefelsäure in den luftleeren Raum. Die dabei trocken erhaltene Substanz ist der Gerbstoff der Rinde.

Der durch Aether gefällte Körper wurde in sehr wenig Wasser gelöst und die Lösung erhitzt, um Spuren von Aether und Weingeist zu entfernen und dann über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet.

Zerrieben stellt diese Substanz ein licht rehfarbenes Pulver dar, in Wasser wie in Alkohol mit rother Farbe löslich. Seine Zusammensetzung und sein Verhalten in der Wärme gegen verdünnte Mineralsäuren zeigen, dass es als wasserhaltiges Rubrophlobaphen anzusehen ist.

	Ber.	Gef.
C ₃₅	53,84	53,88
H ₄₀	5,13	5,38
O ₂₀	41,03	40,74
	100,00	100,00



Rubrophlobaphen

Diese Substanz wurde in folgender Weise mit Salzsäure behandelt. Verdünnte Salzsäure wurde mit der Substanz in einen Kolben gegeben und dieser in heisses Wasser gestellt. Wenn die Flüssigkeit bei 100° C. einige Zeit verweilt hatte, wurde sie trüb. Man nahm den Kolben aus dem Wasserbade, liess die Flüssigkeit erkalten und sammelte das Ausgeschiedene auf einem Filter. Das Filtrat wurde wieder auf 100° C. erhitzt, bis Trübung eintrat, zum Abkühlen gestellt und filtrirt. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, als sich durch Erhitzen noch eine Ausscheidung einstellte. Die auf diese Weise gesammelten Ausscheidungen wurden mit Wasser zum Sieden erhitzt und die erhaltene Lösung siedend heiss von dem Ungelösten abfiltrirt.

Nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser wurde ein Körper erhalten, der in heissem Wasser unlöslich war so wie auch in kaltem. Er erweichte beim Erhitzen mit Wasser bis auf 100° C., wurde aber nicht flüssig. Bei gewöhnlicher Temperatur war er hart und spröde, zu Pulver von der Farbe des Colcothar zerreiblich. Die Analyse hat zu der Zusammensetzung, $8\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$, geführt.

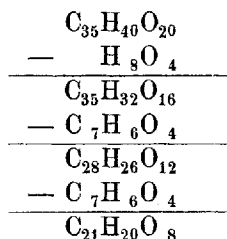
	Ber.	Gef.
C	61,96	61,85
H	5,10	5,15
O	32,94	33,00
	100,00	100,00

Aus dem siedenden Wasser, womit dieser Körper behandelt worden war, setzte sich beim Erkalten eine Substanz ab von röthlich-grauer Farbe, die auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser abgewaschen wurde. Getrocknet war diese Substanz von lichter Rehfärbung, und nach der Formel $2\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ zusammengesetzt.

	Ber.	Gef.
C	59,68	59,80
H	4,80	4,92
O	35,52	35,28
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

In der salzsauren Flüssigkeit, aus welcher beide Substanzen sich abgeschieden hatten, war kein Kohlenhydrat enthalten. Die Flüssigkeit gab die Reactionen der Aescylsäure.

Die Entstehung beider Substanzen neben Aescylsäure wird durch folgendes Schema anschaulich gemacht:



Der in der Weichselbaumrinde enthaltene Gerbstoff findet sich darin in geringer Menge.

Nach der eben angegebenen Darstellungsweise erhält man ihn rein von anderen Bestandtheilen der Rinde, er hat bei 112° im Kohlensäurestrom getrocknet die Zusammensetzung: $2\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$.

	Ber.	Gef.
C	57,14	56,90
H	4,76	4,78
O	38,10	38,32
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Die wässrige Lösung des Gerbstoffes wird durch Eisen-oxydsalze grün gefärbt, Leimlösung bringt Trübung, nach Zusatz von etwas Alkohol Fällung in weissen Flocken hervor. Bleizuckerlösung erzeugt eine fast weisse Fällung. Alkalien färben die gelbliche Lösung dunkler, unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft werden die alkalischen Lösungen bald dunkelroth. Salzsäure und Schwefelsäure fällen selbst concentrirte Lösungen nur sehr unvollständig.

Der Gerbstoff der Weichselbaumrinde enthält Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnisse wie im Wasser. Er hält eine gewisse Menge Wasser sehr hartnäckig zurück, wie aus

der Analyse des bei 112° C. getrockneten Gerbstoffes ersichtlich ist. Bei 100° C. getrocknet, enthält er noch etwas mehr Wasser, so dass auf $C_{21}H_{20}O_{10}$ $\frac{3}{4}$ H_2O kommen.

Der Gerbstoff wurde in Wasser gelöst, Schwefelsäure zugesetzt und diese Mischung im Wasserbade erhitzt, während Kohlensäure durchgeleitet wurde, um die Oxydation zu verhindern. Es bildet sich ein rothes, auch in siedendem Wasser unlösliches Product. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit ist kein Zucker nachzuweisen. Ueberhaupt enthält diese Flüssigkeit nur Spuren organischer Substanz. Die Entstehung des rothen Körpers aus dem Gerbstoff ist eine Folge von Austritt von Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser.

Die Zusammensetzung des bei 110° C. im Kohlensäurestrom getrockneten Körpers entspricht der Formel $4C_{21}H_{16}O_8 + 3H_2O$.

	Ber.	Gef.
C	61,54	61,65
H	4,27	4,57
O	34,19	33,78
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Als eine wässrige Lösung des Gerbstoffes mit Salzsäure vermischt in einem Strom von Kohlensäure längere Zeit auf 100° C. erhitzt wurde, schied sich ebenfalls ein rothes Product ab. Die Flüssigkeit wurde grösstentheils durch Abgiessen entfernt, Alkohol zugefügt und gekocht. Es löste sich ein kleiner Theil der rothen Masse auf, ein grösserer Theil blieb unlöslich zurück. Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol stellte er eine rothe Gallerte dar, die über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet, ungemein an Volum verlor und getrocknet sich leicht zu ziegelrothem Pulver zerreiben liess. Wie die Analyse ergab, hat bei dieser Behandlung eine Aetherificirung durch Salzsäure und Weingeist stattgefunden.

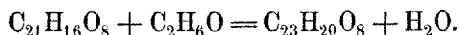
	Ber.	Gef.
C ₃₃	62,44	62,64
H ₂₂	4,98	5,19
O ₉	32,58	32,17
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Nach noch 6 Stunden fortgesetztem Trocknen bei 108° C. im Kohlensäurestrom verlor der Körper noch $\frac{1}{2}$ H_2O .

Die in Alkohol mit kirschrother Farbe gelöste Substanz, welche neben diesem in Alkohol unlöslichen Körper entstanden war, wurde durch Verdampfen des Alkohols im Wasserbade bis auf einen geringen Rückstand und Zusatz von Wasser erhalten. Feucht von feurig kirschrother Farbe, ist dieser Körper nach dem Trocknen über Schwefelsäure im leeren Raum, ziegelroth gefärbt und hat folgende Zusammensetzung:

	Ber.	Gef.
C ₂₃	65,09	64,86
H ₂₀	4,72	4,67
O ₈	30,19	30,47
	100,00	100,00

Die Bildung dieser beiden Körper findet nach folgendem Schema statt:



Die abgegossene, salzsaure Flüssigkeit, aus welcher sich diese Körper abgeschieden hatten, enthielt keinen Zucker.

Eine Portion Gerbstoff wurde mit schmelzendem Kalihydrat behandelt. Als die mit Schwefelsäure versetzte, in Wasser gelöste Schmelze der Destillation unterworfen wurde, erhielt man ein stark sauer reagirendes Destillat, in welchem sehr kleine Mengen von Ameisensäure nachweisbar waren. Durch Behandlung des Destillates mit kohlensaurem Baryt wurde das Barytsalz der flüchtigen Säure dargestellt. 0,1547 dieses Salzes hinterliessen beim Glühen 0,1204 kohlensauren Baryt, entsprechend 60,44 Baryt. Essigsaurer Baryt enthält 60,00 Baryt. Die flüchtige Säure ist also mit etwas Ameisensäure verunreinigte Essigsäure.

Die wässrige Flüssigkeit, von welcher die Essigsäure abdestillirt worden war, wurde mit alkoholhaltigem Aether ausgeschüttelt, der braune Aether der Destillation im Wasserbade unterworfen, der Rückstand in Wasser gelöst und diese Lösung mit Bleizuckerlösung gefällt. Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand in wenig Wasser gelöst gab mit Bleizuckerlösung noch eine kleine Menge des Bleisalzes, die zur ersten Portion des Bleisalzes hinzugefügt wurde. Die von dem Bleiniederschlage durch ein Filter getrennte Flüssigkeit

wurde mit Schwefelwasserstoff bleifrei gemacht und im Wasserbade eingeeengt, der Verdunstungsrückstand zum Krystallisiren hingestellt.

Das Bleisalz wurde in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade eingeeengt und der Ruhe einige Zeit überlassen. Es bildeten sich bald Krystalle einer Säure, deren Zusammensetzung zu ermitteln die Menge derselben nicht ausreichend war. Die Reactionen zeigten, dass sie weder Aescylsäure (Protocatechusäure), noch Salicylsäure, noch Gallussäure war. Ihre Lösung in Wasser wird durch Eisenvitriollösung nach Zusatz von doppelt-kohlensaurem Natron prachtvoll indigblau.

Die Flüssigkeit, welche den neben dieser Säure und Essigsäure gebildeten Körper enthielt, lieferte bald bräunlich gelb gefärbte Krystalle. Um sie zu reinigen, wurden sie in Aether gelöst und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Bei dem Lösen in Aether blieb eine kleine Menge eines braunen, amorphen Körpers zurück.

Die Krystalle, welche sich beim Verdunsten des Aethers bildeten, erschienen als hanfkorngrosse Aggregate von Nadeln. Durch Lösen dieser Krystalle in wenig heissem Wasser und Stehenlassen erhielt man abermals Krystalle, die wieder in Aether gelöst wurden. Die Menge dieser Krystalle ist beiläufig doppelt so gross als die Menge der oben erwähnten Säure.

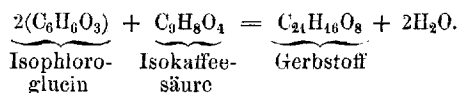
Werden die lufttrockenen Krystalle, welche aus Aether sich abgeschieden haben, auf 100° C. in einem Kohlensäurestrom erwärmt, so verlieren sie Wasser, dessen Menge 21,54 p.C. betrug. Sie haben folgende Zusammensetzung:

	Ber.	Gef.	
C ₆	57,14	57,15	57,12
H ₆	4,76	5,29	5,21
O ₃	38,10	37,56	37,67
	100,00	100,00	100,00

Der gefundene Gehalt an Wasserstoff ist um 0,45 höher, als der nach der Formel, C₆H₆O₃, berechnete Gehalt. Es muss dieser Ueberschuss von einer durch das Umkrystallisiren aus

Wasser und Aether nicht zu entfernenden Verunreinigung herrühren. Der Körper enthält aus Aether umkrystallisirt eben so viel Wasser als der aus Wasser umkrystallisirte. Die Wassermenge ist nahezu dieselbe, wie sie das aus Wasser umkrystallisirte, lufttrockene Phloroglucin zeigt. Die gefundenen Zahlen lassen trotz des zu hoch gefundenen Wasserstoffgehalts nicht die Formel, $C_{12}H_{14}O_6$, ja nicht einmal die unwahrscheinliche Formel, $C_{12}H_{13}O_6$, zu. Vf. nennt diesen Körper Isophloroglucin.

Die Zusammensetzung der Säure, welche neben Essigsäure und Isophloroglucin aus dem Gerbstoff der Weichselbaumrinde entsteht, muss wenigstens im Kohlenstoffgehalte mit der (Protocatechusäure) Aescylsäure übereinstimmen. Die mit dem Isophloroglucin in dem Gerbstoff verbundene Säure aber muss die Zusammensetzung der Kaffeesäure = $C_9H_8O_4$ haben, mit dieser Säure isomer oder vielleicht polymer sein.



Die Isokaffeesäure würde beim Schmelzen des Gerbstoffes mit Kalihydrat in Essigsäure und eine Säure zerfallen, die wie die Aescylsäure zusammengesetzt oder nur im Sauerstoffgehalt von dieser verschieden, entweder $C_7H_6O_3$, oder $C_7H_6O_3 + x$ ist.

Dass die Menge von Isophloroglucin, welche bei dieser Reaction entsteht, nahezu das Doppelte von der Menge der zugleich gebildeten Säure beträgt, ist schon angegeben. Das Isophloroglucin giebt mit Eisenchlorid keine violette Färbung und seine mit Alkalihydrat versetzte Lösung wird an der Luft bei langem Stehen nur schwach weingelb gefärbt. Beim Erhitzen wird ein kleiner Theil verkohlt, ein grösserer Theil sublimirt, wie es scheint unverändert.

Was die übrigen Bestandtheile der Rinde von *Cerasus acida* anbelangt, die nicht in den erwähnten vier Niederschlägen enthalten sind, so beträgt ihre Menge so wenig, dass es nicht gelang, einen von ihnen in einer zur Untersuchung erforderlichen Menge aus dem zu Gebote stehenden Material darzustellen.