

$C_{20}H_{16}O_{13}$ ist nur der einfachste, mit den Analysen vereinbare Ausdruck ihrer Zusammensetzung.

$C_{20}H_{16}O_{13}$			Gefunden		
C	— 51·7	—	51·8	—	51·7
H	— 3·4	—	3·3	—	3·3

Dieser Formel entspricht auch so ziemlich die gelbe Bleiverbindung die beim Fällen einer Lösung der Gerbsäure mit essigsaurem Blei entsteht.

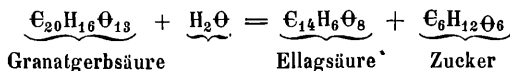
Sie wurde mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, und bei 140° getrocknet zur Analyse verwendet.

Sie wird beim Trocknen grünlich.

0·3291 Grm. Subst. gaben 0·435 Grm. Kohlensäure und 0·0544 Grm. Wasser
0·2871 0·0934 Bleioxyd.

$C_{20}H_{17}PbO_{13}$					
C	— 35·9	—	36·1		
H	— 2·1	—	1·8		
Pb	— 30·8	—	30·2		

Für die Spaltung der Granatgerbsäure ergäbe sich das Schema:



Über die Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze.

Von H. Hlasiwetz.

Strecker sprach, nachdem er aus der Galläpfelgerbsäure durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Gallussäure und Zucker erhalten hatte, zuerst die Vermuthung aus, daß auch andere Gerbsäuren einer solchen Spaltung nach Art der Glucoside fähig sein dürften, und theilte damals schon mit, daß ihm auch die Catechugerbsäure, Glucose geliefert habe 1).

1) Annalen d. Chemie XC. 375. Neubauer war diese Zersetzung der Catechugerbsäure nicht gelungen. Annalen d. Chemie XCVI. 360.

Später fand Stenhouse, daß die Sumachgerbsäure identisch ist mit Eichengerbsäure, und Zucker liefert.

Auch aus den Gerbstoffen der Weidenrinde, der Valonia (*quercus aegilops*), der Mirobolanen (*terminala Chebula*), der Granatäpfelrinde und der Rinde von *quercus pedunculata* erhielt er Zucker. Der Gerbstoff des Thees dagegen gab ihm weder Zucker noch Gallussäure ¹⁾).

Durch meine früheren und die vorstehenden Untersuchungen sind nun gleichfalls einige Beweise für die, den Glucosiden verwandte Natur der Gerbsäuren beigebracht.

Die neben dem Zucker auftretenden Producte sind entweder Säuren, oder indifferente, amorphe, braune Substanzen, und von den letzteren geben einige bei der Oxydation mit schmelzendem Kali Protocatechusäure, andere neben der Protocatechusäure auch Phoroglucin.

Es fällt nun sofort auf, daß durch dieses Verhalten diese Gerbsäuren in einer Beziehung zu einigen anderen im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Verbindungen treten, deren Constitution schon genauer gekannt ist.

Die Tabelle drückt dieses Verhältniß ganz allgemein aus.

Zerfällt in	
Galläpfelgerbsäure	Zucker und Gallussäure
Granatgerbsäure	Ellagsäure
Kaffeegerbsäure	Kaffeesäure
Chinagerbsäure	Chiuroth
Chinovagerbsäure	Chinuroth
Filixgerbsäure	Filixroth
Ratanhiagerbsäure	Ratanhiuroth
Quercitrin	Quercetin
Rutin	Quercetin
Gibt mit Kalihydrat oxydirt	
Gallussäure	Pyrogallussäure und Kohlensäure
Ellagsäure	Gallussäure ²⁾ ?
Kaffeesäure	Protocatechusäure Essigsäure

¹⁾ Jahresbericht d. Chemie 1861. 383. Diese letztere Angabe ist durch das, was ich zuletzt über die Bestandtheile des Thees mitgetheilt habe, widerlegt.

²⁾ Nach vorläufigen Versuchen von Herrn Rembold.

Gibt mit Kalihydrat oxydirt

Chinaroth.....	Protocatechusäure	und Essigsäure
Chinvaroth.....	Protocatechusäure	Essigsäure
Filixroth.....	Protocatechusäure	Phloroglucin
Ratanhiaroth	Protocatechusäure	Phloroglucin
Quereetin.....	Protocatechusäure	Phloroglucin
Maclurin.....	Protocatechusäure	Phloroglucin
Luteolin.....	Protocatechusäure	Phloroglucin
Scoparin	Protocatechusäure	Phloroglucin
Catechin	Protocatechusäure	Phloroglucin
Kastanienroth 1).....	Protocatechusäure	Phloroglucin

Geht man auf die Constitution der Gerbsäuren näher ein, so wirft sich vor Allem die Frage auf, ob sie auch wirkliche Glucoside sind, weil sie Zucker bei der Zersetzung liefern wie diese.

Die Thatsache dieser Zuckerbildung allein scheint nicht ausreichend, um diese Frage bestimmt zu bejahen.

Nichts beweist, daß der Zucker in ihnen schon präformirt oder so vorbereitet war, wie in den echten Glucosiden.

Diese letzteren sind fast sämmtlich krystallisirt, wie der aus ihnen abscheidbare Zucker; die Gerbsäuren sind alle amorph.

Diese äußeren Eigenschaften sind nicht ganz gleichgiltig, weil sie doch mit bedingt sind durch die Eigenschaften der Bestandtheile.

Der aus den Gerbsäuren abscheidbare Zucker schien zwar in den meisten Fällen wesentlich Traubenzucker zu sein, allein seiner vollkommenen Reinheit konnte man nicht immer vergewissert sein. Die Gerbsäuren spalten sich nicht alle so schnell wie die echten Glucoside. Es gehört bei einigen andauerndes Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien dazu, und diese Behandlungsweisen können auf den Bestand des Zuckers unmöglich ohne alle Wirkung sein. Es wird sich ein Theil desselben in jene, als Glucinsäure, Apoglucinsäure u. s. w. beschriebenen Verbindungen verwandeln, deren Diagnose und Trennung bis jetzt noch so schwer ist.

Auf eine nähere Charakterisirung dieser zuckerartigen Substanzen ist darum nicht näher eingegangen. Wer sich mit diesem Gegenstande näher befaßt hat, kennt die Schwierigkeiten die es hat, mit

1) Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1866. LIV. Im Auszug. Zeitschrift Chemie 1867. S. 83.

kleinen Mengen solcher amorpher, zersetzlicher, kaum ohne Veränderung zu trocknender Substanzen, exacte Resultate zu erhalten.

Es wurde auch nicht versucht, für alle diese Gerbsäuren neue Formeln vorzuschlagen, die in mehr als einer Rücksicht unsicher sein müßten.

Vielleicht läßt es sich in der Folge genauer beweisen, daß parallel den eigentlichen Glucosiden, die Zuckerderivate sind, es Verbindungen gibt, die vom Dextrin und den Gummiarten abstammen. Voraussichtlich würden diese amorph sein, müßten aber bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien gleichfalls Zucker geben. Ich vermuthe, daß die Gerbsäuren solche Verbindungen sind.

Auf analytischem Wege würde freilich der Beweis für diese Vermuthung nicht beizubringen sein, da bei der veränderlichen Natur dieser Kohlehydrate auf die Trennung auch gleich die Umwandlung folgen würde, allein vielleicht findet man noch eine synthetische Methode, Zucker und Dextrinverbindungen mit organischen Säuren u. s. w. herzustellen, so wie man künstliche Fette erzeugen kann.

Auch könnten manche dieser Verbindungen Derivate des Mannits sein, der sich so häufig neben Traubenzucker findet, und es ließen sich dann etwa folgende nähere Gruppen unterscheiden:

I. Glucoside. Geben bei der Spaltung Glucose. Die Spaltung bewirken verdünnte Mineralsäuren (auch Fermente).

a) Die Glucose und das zweite Spaltungsproduct treten zu je einem Molecül aus.

Arbutin, Helicin, Ruberythrin, Salicin

b) es wird mehr als ein Molecül Glucose abgespalten.

Daphnin, Äsculin, Jalappin, Scammonin, Helleborin, Turpetin .

c) es wird ein Molecül Glucose, daneben zwei Molecüle anderer Verbindungen, abgespalten.

Populin, Benzohelicin, Gratiolin (?), Bryonin (?), Ononin ¹⁾

1) Das Ononin zerfällt mit schwachen Alkalien in Onospin und Ameisensäure, das Onospin mit Säuren in Ononetin und Zucker.

Das Ononetin ist, wie ich durch spätere Versuche weiß, noch einer Zersetzung in eine krystallisirbare Säure und eine aromatische Verbindung fähig.

Ich werde die Untersuchung wieder aufnehmen, und die, bis dahin vorläufigen Formeln festzustellen suchen.

II. Phloroglucide. Die durch Spaltung entstehende Zuckerart ist Phloroglucin. Die Spaltung bewirken ätzende Alkalien und concentrirte Mineralsäuren.

Phloretin, Quercetin, Maclurin, Luteolin, Catechin, Filixsäure .

III. Phloroglucoside. Geben zwei verschiedene Zuckerarten: Glucose und Phloroglucin. Die Glucose ist durch verdünnte Mineralsäuren abtrennbar, das dann erhaltene resultirende Phloroglucid zersetzt sich durch Alkalien.

Phloridzin, Quercitrin, Robinin, Rutin

IV. Gummide. Liefern als Umwandlungsproduct Glucose. Gerbsäuren (?), Carminsäure (?)

V. Mannide. Die durch Spaltung erhaltene Zuckerart ist ein Derivat des Mannits.

Chinovin, Kaffeegerbsäure (?).

VI. Stickstoffhaltige Glucoside.

Amygdalin, Solanin, Indican, Chitin.

Eine, für die Synthese der Glucoside u. s. w. nöthige Vorarbeit ist die Überführung des Traubenzuckers in Rohrzucker. Wenn, wie es wahrscheinlich ist, diese beiden Verbindungen sich verhalten wie Äthylalkohol zu Diäthylalkohol, so wird, wenn man erst zwei Molecüle Traubenzucker zu einem Molecül Rohrzucker verbinden kann, es wohl auch möglich sein, den Zucker in die Form von Glucosiden zu bringen.

Mit der Kenntniß eines Verfahrens Verbindungen verschiedener Art zu combinirten, den Polyalkoholen entsprechenden Verbindungen zu verdichten löst sich dann auch wahrscheinlich die Frage nach der Natur des Galläpfelgerbstoffes oder Tannins, den *Strecker* als ein Glucosid betrachtet, während *Rochleder* ¹⁾ behauptet, daß der Zucker, den das Tannin bei der Behandlung mit Säuren liefert, von einem Nebenbestandtheil herrührt, der durch weitere Reinigung jedoch so weit herabgedrückt werden kann, daß die Menge des erhaltenen Zuckers nur 4 Pct. vom Gewichte des, zur Zersetzung verwendeten Tannins beträgt. Seine Resultate bestätigen die Versuche von *W. Knop*, der bis auf 4—6 Pct. Verlust, der aus Ellagsäure und einem Kohlehydrat bestand, alles Tannin in Gallussäure überführte. Auch *Stenhouse* theilte mit, daß bei Anwendung hinlänglich verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure fast die ganze Menge des angewandten Tannins als Gallussäure erhalten wird ²⁾.

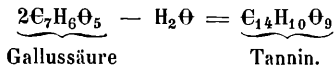
Nach *Rochleder's* Versuchen müßte man annehmen, daß bei der Spaltung des Tannins wenigstens 11 Äquiv. Gallussäure auf 1 Äquiv. Zucker entstehen,

¹⁾ Sitzungsber. d. Wiener Akad. XXX. 159. Ch. Centralblatt 1858. 579.

²⁾ *Gmelin's* Handbuch VII. 885.

und er faßt darum das Tannin als eine Verbindung auf, die zur Gallussäure in dem Verhältniß steht, wie Dextrin zu Traubenzucker.

Ist das Tannin kein Glucosid, dann könnte es leicht eine Digallussäure sein, die der Gallussäure so entspricht, wie der Diäthylalkohol dem gewöhnlichen Glycol, und es hätte dann die Formel, die zuerst Mulder dafür aufgestellt hat.

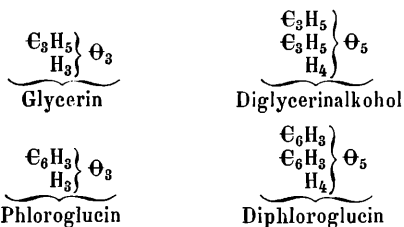


Damit stimmen auch die Analysen des Tannins und seiner Salze so weit als es bei solchen schwer zu reinigenden Verbindungen zu erwarten ist. Die Salze zeigen dann einfache Verbindungsverhältnisse, und man bedarf der Annahme nicht, daß solche, die wie die des Kaliums und Natriums nach ein und demselben Verfahren dargestellt sind, Gemische verschieden basischer Verbindungen seien, die man bei der Formel $C_{27}H_{22}O_{17}$ machen muß.

Die angedeuteten Beziehungen der Gerbsäuren zu anderen Glucosiden veranlassen mich, an dieser Stelle noch einmal kurz auf die Verhältnisse einiger Verbindungen zurückzukommen, mit deren Untersuchung ich mich früher (zum Theil in Gemeinschaft mit Dr. L. Pfaundler) beschäftigt habe: des Phloroglucins, Morins, Maclurins, des Quercetins und seiner Zersetzungsproducte nämlich. Ich entnehme den Mittheilungen hierüber ¹⁾ nur so viel als zur Erklärung gerade nothwendig erscheint. Die hypothetischen Annahmen die ich mache, widersprechen, wie ich glaube, nicht den jetzt geltenden Theorien.

Phloroglucin. Leitet man mit Wurtz das Phloroglucin von einem dreiatomigen Radical ab, so ist seine Formel $\left. \begin{matrix} C_6H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_3$

Behandelt man es mit Wasserstoffsäuren (HCl, HF) in der Hitze ²⁾, so entsteht daraus ein wasserärmeres Product, welches zu ihm in dem Verhältniß steht, wie der Diglycerinalkohol Lourenço's zum Glycerin.



¹⁾ Über das Quercitrin vergl. Sitzungsber. der Wiener Akad. 1864. Juni. Im Auszuge Centralblatt 1864. S. 865.

²⁾ Sitzungsber. d. Wiener Akad. LII. 84. Zeitschrift Chem. 1865. 613.

Das Phloroglucin gibt ein Bromid $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{Br}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \Theta_3$, dann Substitutionsproducte mit Säureradicalen (Acetyl, Benzoyl, Butyryl), es findet sich in der Form der Filixsäure als zusammengesetzter Äther, es liefert endlich ein Amid ¹⁾, welches dem Glyceramin entspricht.



In nächster Beziehung zum Phloroglucin steht das **Morin**.

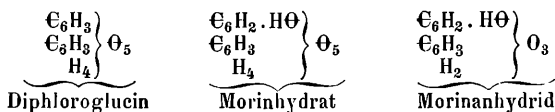
Das Morin geht ohne Bildung eines zweiten Productes in Phloroglucin über, wenn man es mit nascirendem Wasserstoff behandelt oder mit Kalihydrat erhitzt.

Es ergab die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\Theta_6$, der auch einige Verbindungen mit K, Na, Ca, Ba und Pb entsprechen.

Stark erhitzt verliert es Wasser und wird zu $\text{C}_{12}\text{H}_8\Theta_5$.

Das Diphloroglucin $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\Theta_5$ und das Morinhydrat $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\Theta_6$ unterscheiden sich also nur um den Betrag von Θ , welchen das Morin mehr enthält.

Man kann es als ein Hydroxylsubstitutionsproduct des Diphloroglucins betrachten, und es dürfte am ehesten aus diesem künstlich zu gewinnen sein.



An das Morin schließt sich das **Paradatiscecin** an.

Dieser Körper ist ein Zersetzungsproduct des Quercetins ²⁾, und bildet sich bei der Behandlung desselben mit Kalihydrat, wenn man dieses nicht zu lange darauf einwirken läßt.

Es scheidet sich in der Regel sofort nach dem Absättigen der alkalischen Masse beim Auskühlen in gelblichgrauen Flocken aus, und bildet gereinigt gelbliche glänzende Nadeln, die sehr schnell anschiessen. Es gibt schön krystallisirte Verbindungen mit Ba, Sr und Ca.

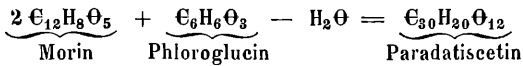
¹⁾ Annalen der Chemie. CXIX. 203.

²⁾ Von Kraut (Gmelin's Handbuch V. 1397) als Alphaquercetin beschrieben. Vergl. auch Annalen der Ch. CXII. 114.

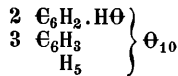
Die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ drückt seine empirische Zusammensetzung aus, welche dieselbe ist wie die des Datiscetins.

Es gibt als einziges Zersetzungsproduct beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin.

Wenn man seine Formel verdoppelt ($\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$), so läßt es sich betrachten, als ein, aus Morin und Phloroglucin entstandenes condensirtes Product, als Dimorinphloroglucin.



Seine nähere Formel ergäbe sich dann zu



Nach dieser Auffassung erklärt es sich auch, daß die Ausbeute an diesem Körper eine sehr wechselnde ist. Die erhaltene Menge steht im Verhältniß zur Dauer der Behandlung des Quercetins mit Kali. Er kann, unterhält man die Einwirkung sehr lange, ganz zersetzt werden, und statt seiner tritt dann nur Phloroglucin auf.

Das Quercetin

wurde von Pfandler und mir als eine Morinverbindung betrachtet. Wir hatten durch die Einwirkung des Kali's auf dasselbe neben dem Paradatiscecin noch zwei Producte abgespalten.

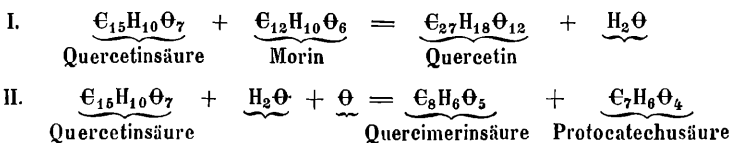
Das eine, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ nannten wir Quercetinsäure, das andere $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5$ Quercimerinsäure.

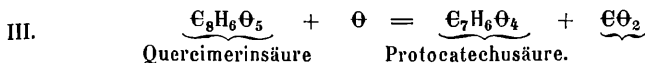
Beide sind Zwischenglieder einer Zersetzung, die mit der Bildung von Protocatechusäure endet.

Phloroglucin und Protocatechusäure sind die einzigen Zersetzungsproducte, wenn man das Quercetin mit Kali bis zur starken Wasserstoffentwicklung erhitzt.

Leitet man den Proceß vorsichtig, so treten die beiden intermediären Producte auf, deren Gewinnung und Trennung a. a. O. beschrieben ist.

Wir formulirten dieses Verhältniß in folgender Weise :

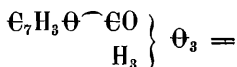




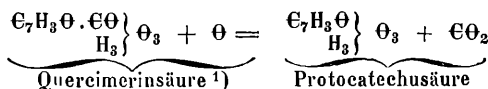
Für eine Erklärung der Constitution dieser Verbindungen will ich zwei Voraussetzungen machen.

Nach den letzten Mittheilungen von Dr. Barth ist die Protocatechusäure dreibasisch und leitet sich von dem Radical $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}$ ab. Diesem Radical würde ein drei-atomiges Alkoholradical entsprechen. Es wäre C_7H_5 , und $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}$ würde sich davon ableiten wie das Radical der Glycerinsäure von dem des Glycerins.

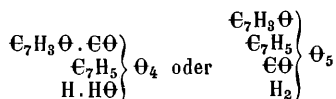
Es sei ferner angenommen, die Quercimerinsäure enthalte das combinirte Radical $\text{C}_7\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CO}^{(\text{III})}$, so wäre ihre Formel



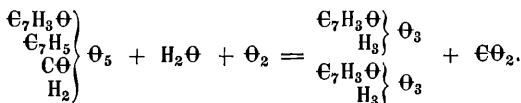
= Carboxyprotocatechusäure, und ihre Umwandlung in Protocatechusäure auszudrücken durch:



Die Quercetinsäure erhalte die Formel



Sie geht bei längerer Einwirkung des Kali's gänzlich in Protocatechusäure über.

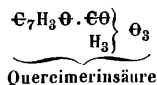
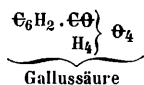


Mit dieser Annahme sind nun die Zersetzungen, die das Quercetin durch die Behandlung mit nascirendem Wasserstoff erleidet auch leichter verständlich.

1) Von der Gallussäure unterscheidet sich die Quercimerinsäure durch einen höheren Kohlenstoffgehalt.



in rationellen Formeln:



Man erhält durch diese Reaction neben Phloroglucin zwei Producte, die durch Äther ausgezogen und von Phloroglucin durch Bleizucker getrennt werden können.

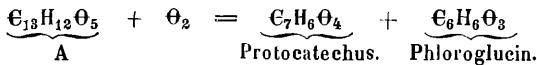
Sie befinden sich in dem entstehenden Niederschlag und wurden aus diesem durch Schwefelwasserstoff abgeschieden.

Das eine ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt leicht; das zweite bleibt in den Laugen, und krystallisirt erst nach längerer Zeit.

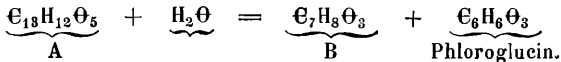
Für die erste Verbindung *A* wurde die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$ als die wahrscheinlichste bezeichnet.

Für die zweite *B* ergab sich $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$.

Die erste gibt mit Kali geschmolzen wieder Protocatechusäure und Phloroglucin.

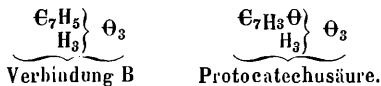


Sie gibt ferner bei weiterer Behandlung mit alkalischen Laugen in der Hitze die Verbindung *B* ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$) neben neuen Mengen Phloroglucin.

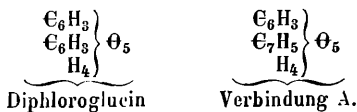


(Die Zersetzung ist von uns beim Kochen der Lösung mit Natriumamalgam beobachtet. Offenbar wirkt jedoch hierbei bloß das Alkali und der Wasserstoff verhindert nur, daß sich das in alkalischer Lösung für den Sauerstoff sehr empfindliche Product $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ oxydirt).

Es ist in unserer Abhandlung bemerkt, daß $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ zur Protocatechusäure in dem Verhältniß eines Alkohols zu seiner Säure stehen könnte. In der That oxydirt sich die Verbindung mit Kali leicht zu Protocatechusäure. Man hätte dann:



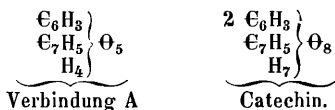
und was den Körper *A* = $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$ betrifft, so gestaltet sich unter dieser Voraussetzung seine Formel zu der eines Abkömmlings des Diphloroglucins, worin C_6H_8 durch C_7H_5 ersetzt ist.



Man bemerkt, daß die Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$ bei der Oxydation mit Kali dieselben Producte liefert wie das Maclurin (Moringersäure) und das

Catechin.

Ich habe (Annal. d. Ch. CXXXIV. 118) gezeigt, daß alle die zahlreichen Analysen dieses Körpers der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8$ angepaßt werden können. Bringt man diese auf Grund der Oxydation des Catechins zu Phloroglucin und Protocatechusäure unter denselben Gesichtspunkt wie die der vorigen Verbindung, so ergibt sich:



Einige Versuche, die später Herr A. Grabowski angestellt hat, haben gezeigt, daß man aus Catechin durch blosses Kochen mit Kalilauge Phloroglucin gewinnen kann.

Der zweite hierbei auftretende Bestandtheil ist jedoch so veränderlich und schwierig krystallisirbar, daß er noch nicht von genügender Reinheit erhalten werden konnte.

Als Bestätigung für meine Ansicht, daß zwischen den genannten Körpern ein naher Zusammenhang besteht, ist es mir nicht unwichtig, anführen zu können, daß das Bombay Catechu auch etwas **Quercetin** enthält.

Als von einem ätherischen Auszug desselben der Äther verdampft, und der Rückstand im Wasser aufgenommen wurde, setzte die ziemlich concentrirte Flüssigkeit gallertartige, durchscheinende Massen an, in welchen sich bei längerem Stehen weiße Krystallpunkte bildeten. Mit einem Pistill verrieben, schritt die Krystallisation rasch vor, und das Ganze verwandelte sich in einen schwach gefärbten Brei feiner weicher Krystalle.

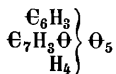
Beim Wiederauflösen im warmen Wasser hinterblieb nun eine kleine Menge eines citrongelben krystallinischen Pulvers, welches allen mir wohlbekanntem Reactionen nach nichts anderes war als **Quercetin**.

Eine Überführung des Quercetins in Catechin scheint mir nicht unmöglich zu sein ¹⁾.

¹⁾ Vergl. auch Rochleder: „Über die Bestandtheile der Stammrinde des Apfelbaumes“. Sitzungsber. d. Wiener Akad. LV. 1867. Februarheft.

Maclurin 1).

In Übereinstimmung mit dem Angeführten schreibe ich die nähere Formel dieser Verbindung



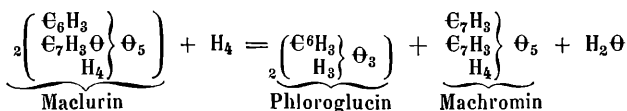
Diese Formel mit der des Körpers *A* aus Quercetin verglichen macht die Entstehung derselben Zersetzungsproducte beider leicht erklärlich.



Läßt man auf Maclurin nascirenden Wasserstoff einwirken, so erhält man, je nachdem man hiezu Zink und Schwefelsäure oder Natriumamalgam benützt, verschiedene Producte. Das Phloroglucin wird in beiden Fällen abgetrennt.

Im ersteren entsteht daneben ein, wegen seiner auffälligen Farbenreactionen Machromin genannter farbloser krystallisirter Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$, im zweiten eine nicht krystallisirt zu erhaltende Substanz, für welche als mögliche Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5$ berechnet wurde 2).

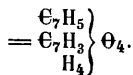
Das Phloroglucin scheint bei der Bildung dieser Verbindungen nicht betheiligt zu sein und demnach wäre der Vorgang:



Die Formel der zweiten Verbindung entbehrt der Controle; allein es ist möglich, daß der Vorgang bei der Reduction des Maclurins durch Natriumamalgam nur in soweit verschieden verläuft, daß der Bildung des Machromins eine Hydrirung folgt, so daß daraus entstehen kann



d. i. der Dialkohol der Protocatechusäure zu dem sich die erhaltene Substanz $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5$ wie ein intermediäres Glied verhielte

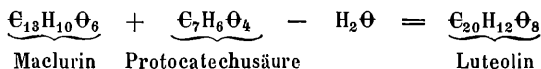


1) Annalen der Chemie LXXVII. 355.

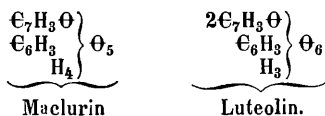
2) Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1864. L. 2. Abth. S. 18. Im Auszuge Chem. Centralblatt 1864. 870.

Luteolin.

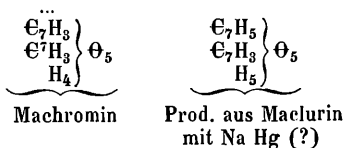
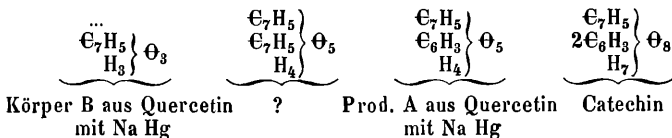
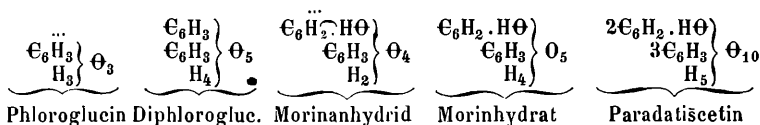
Die letzte Untersuchung Rochleder's weist nah, daß das Luteolin sich beim Erhitzen mit Kalihydrat ganz so verhält wie das Maclurin: Es zerfällt in Protocatechusäure und Phloroglucin ¹⁾. Darnach läßt es sich betrachten als eine, durch Condensation von Maclurin und Protocatechusäure entstandene Verbindung



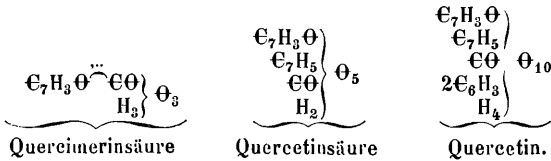
oder typisch:



Gruppirt man die hier besprochenen Verbindungen in eine Tabelle, so wird ihr Zusammenhang leichter überschaulich.



¹⁾ Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1866. Juniheft.



Phlobaphene.

Die Rinde und Borke der Bäume und Sträucher enthält eine braunrothe amorphe Substanz, die Ursache der Farbe und eines Theils der Beschaffenheit jener Pflanzentheile, welche in verdünnten Alkalien löslich und dadurch ausziehbar ist. Säuren schlagen sie aus solcher Lösung in braunrothen Flocken nieder, so wie sie auch durch Wasser aus einer alkoholischen Lösung fällbar ist.

Stählin und Hofstetter, die sich mit diesem Stoffe zuerst beschäftigt haben, nannten ihn Phlobaphen.

Sie untersuchten denselben aus der Fichte, der Platane, der Chinarinde und der Birke.

Ihre Untersuchung beschränkt sich übrigens auf die Feststellung der procentischen Zusammensetzung 1). Aus dieser allein läßt sich kein Schluß auf die Formel und Abstammung dieser Stoffe ziehen.

Ihre Zersetzungsproducte jedoch verrathen die letztere, und diesen nach sind die Phlobaphene desselben Ursprungs wie die brau-

1) Diese fanden sie:

	<u>Pinus silv.</u>	<u>Plat. acerifol.</u>	<u>China flava</u>	<u>Betula alba</u>
C —	59·9 — 59·6 — 59·8	57·2	59·4	59·9
H —	4·4 — 4·6 — 4·6	4·8	4·6	4·7
O —	36·5 — 35·8 — 35·6	37·9	36·0	35·4

Die, nach diesen Zahlen zusammengesetzten Substanzen unterscheiden sie als „Phlobaphenhydrate“ von den wasserfreien Phlobaphenen. Die ersteren sind durch Fällung alkalischer Lösungen mit Salzsäure, die letzteren durch Extraction der mit Äther erschöpften Borke mit Weingeist gewonnen.

Für diese wurde erhalten:

	<u>Pin. silv.</u>	<u>China fl.</u>	<u>Betula alb.</u>
C —	62·8	62·6	62·4
H —	4·3	4·4	4·4
O —	32·9	33·0	33·2

St. und H. berechnen $\text{C}_{10}\text{H}_8\theta_4$ für wasserfreies. $\text{C}_{10}\text{H}_8\theta_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ für wasserhaltiges Phlobaphen.

nen amorphen, aus manchen Gerbsäuren darstellbaren Producte, und Chinarothe und Chinaphlobaphen z. B. sind, wenn auch nicht identische, so doch Producte eines und desselben Bildungsprocesses in der Pflanze. Man überzeugt sich leicht durch den Versuch, daß das Chinaphlobaphen durch schmelzendes Ätzkali zu Protocatechusäure oxydirt wird, wie das Chinarothe.

Mit der Untersuchung dieser letzteren Substanz haben sich mehrere Chemiker beschäftigt, allein ihre Zusammensetzung wurde nicht immer gleich gefunden.

<i>China regia</i>				<i>China flava</i>	
(Schwarz)		(Rembold)		(Stähl. u. Hofst.)	
C	— 53·6	— 55·4	— 57·5	59·4	
H	— 5·4	— 5·7	— 3·9	4·6	
<i>Ch. Huanoco (Lignoin)</i>				<i>China nova</i>	
(Hesse)				(Hlasiwetz)	
C	— 59·4		61·2		
H	— 5·8		5·1		

So lange man durch Versuche nicht festgestellt hat, daß ein und dieselbe Chinarinde immer ein Chinarothe von derselben Zusammensetzung enthält, kann man die Differenz der Resultate von Schwarz und Rembold z. B. nicht in einem Mangel der Untersuchung suchen, sondern es ist wahrscheinlicher, daß die Zusammensetzung dieser Substanz von Vegetationsbedingungen und Wachstumsphasen der Pflanze abhängt und danach differirt. Hierüber kann nur eine vergleichende Untersuchung verschieden alter Rinden von Bäumen derselben Species entscheiden.

Wenn man die vorhandenen Analysen auf denselben Kohlenstoffgehalt berechnet, so ergibt folgende Übersicht:

	Berechnet		Gefunden		
	C	H	C	H	
$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_{15}$	55·1	5·5	55·4	5·7	Chinaroth (Schwarz)
$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$	53·8	5·1	53·6	5·4	" "
$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$	60·0	5·7	59·4	5·8	Lignoin (Hesse)
$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$	60·6	4·8	61·1	5·0	Chinvaroth (Hlasiwetz)
$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_{13}$	59·1	4·3	59·4	4·6	Chinaphlobaphen (Stähl. u. Hofst.)
$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_{14}$	57·7	3·8	57·5	3·9	Chinaroth (Rembold).

In dieser Zusammenstellung sind die letzten drei Formeln auffällig, bei denen man eine Regelmäßigkeit in der Abnahme des

Wasserstoffs und Zunahme des Sauerstoffs findet, wie bei Producten, die durch einen Oxydationsproceß auseinander hervorgehen.

Nicht ohne Grund mögen sich diese Substanzen unter Formeln mit einem Kohlenstoffgehalt bringen lassen, der ein Multiplum von dem der Chinasäure ist, und damit hängt vielleicht zusammen, daß die Chinaphlobaphne gerade so wie die Chinasäure, Protocatechusäure liefern, wenn man sie mit Kali oxydirt. Es wäre darum interessant zu wissen, ob auch Chinasäure aus diesen Stoffen erhalten werden kann, und ist das der Fall, so ist die Chinasäure wohl auch ihr Umsetzungsproduct in den Pflanzen, so lange sie noch Bestandtheile löslicher, in der Säftemasse circulirender Verbindungen sind wie die Chinagerbsäure, aus denen sie sich abspalten lassen.

Fast dieselbe Zusammensetzung wie das Chinaphlobaphen hat nach Stählin und Hofstetter's Analyse das Phlobaphen aus *Pinus silvestris*.

Ich habe mir eine Quantität dieser Substanz durch Ausziehen der Rinde mit verdünntem Ammoniak, Fällen des Auszugs mit Salzsäure und sorgfältiges Auswaschen dargestellt, und es in der gewöhnlichen Weise mit Ätzkali so lange geschmolzen, bis Proben der Schmelze in Wasser gelöst beim Neutralisiren nur wenig Ausscheidung mehr gaben.

Nach dem Auflösen des Ganzen, Absättigen, Filtriren und Ausziehen mit Äther gewann ich eine ansehnliche Menge Protocatechusäure. Phloroglucin war nicht gebildet worden.

Die Phlobaphene der Farnwurzel, der Ratanhia, der Kastanien, geben aber auch noch diesen Körper bei der Oxydation, und sonach kann man schon zwei Gruppen solcher Substanzen unterscheiden, und sie gewissen Verbindungen an die Seite stellen, die sich ebenso verhalten.

Protocatechusäure liefernde Verbindungen.

Chinasäure
Piperinsäure
Kaffeesäure
Ferulasäure
Eugensäure
Guajakharzsäure
⋮
⋮

Protocatechusäure u. Phloroglucin liefernde Verbindungen.

Maclurin
Luteolin
Catechin
Quercetin
Scoparin
⋮
⋮

Protocatechusäure liefernde

Phlobaphene.

Chinaroth
 Chinovaroth
 Fichtenroth
 :

Protocatechusäure u. Phloroglucin

liefernde Phlobaphene.

Filixroth
 Ratanhiaroth
 Kastanienroth
 :
 :

Die Vermuthung die man haben könnte, daß Phlobaphene, welche Phloroglucin und Protocatechusäure liefern, directe Abkömmlinge der krystallisirten Verbindungen seien, die vorhin als gleichfalls diese Zersetzungsproducte liefernd, neben ihnen aufgeführt wurden, habe ich vorerst nur am Maclurin zu prüfen versucht, welches sich mit concentrirter Schwefelsäure in ein, seinen äußeren Verhältnissen nach phlobapheneähnliches Präparat verwandeln läßt.

In einer Schale wurde Maclurin mit Schwefelsäurehydrat unter stetem Umrühren allmähig bis auf 190° erhitzt. Bei 160 — 170 beginnt die Bildung einer amorphen braunrothen Substanz, die sich ausscheidet, wenn man einen Tropfen der sauern Flüssigkeit in Wasser fallen läßt.

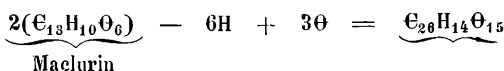
Als hierbei das Wasser nicht mehr stark gelb gefärbt wurde, wurde das Erhitzen unterbrochen, und der dunkelbraune Inhalt der Schale in eine größere Wassermenge gegossen. Das auf einem Filter gesammelte Rohproduct wurde in warmen Wasser vertheilt, durch etwas Ammoniak gelöst, schnell filtrirt, der Filtrat mit Salzsäure gefällt, und durch Decantiren mit großen Wassermengen ausgewaschen.

Die Zusammensetzung dieses braunen Products, welches von zwei Bereitungen, wobei einmal die Einwirkung der Säure etwas länger, das andere Mal kürzer gedauert hatte, analysirt wurde, zeigte, daß es aus einer Oxydation des Maclurins hervorgegangen ist.

Man fand (bei 130° getr.)

C	—	54.3	—	54.4
H	—	2.4	—	2.5

woraus sich mit Zugrundelegung der Maclurinformel noch am nächsten der Ausdruck $C_{26}H_{14}O_{15}$ (berech. C 55.1; H 2.5) ergibt.



Allein die Behandlung mit schmelzendem Kali erzeugt aus diesem Körper weder Phloroglucin noch Protocatechusäure mehr; man erhält nur ganz kleine Mengen theilweise amorph durch Äther ausziehbarer Producte, die noch nicht weiter untersucht werden konnten.

Modificirt man die Wirkung der Schwefelsäure auf das Maclurin so, daß man, wie Wagner that, die Substanzen nur zusammenreibt und stehen läßt, so entsteht nach ihm ¹⁾ ein rother amorpher Körper, die Rufimorinsäure.

Diese gab ihm bei der Analyse C 54·4 H 4·5 ²⁾.

Die Rufimorinsäure wird wahrscheinlich noch Phloroglucin und Protocatechusäure liefern, und sie würde sich dann der zweiten Gruppe von Phlobaphene anschließen.

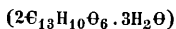
Die Reihe der, wie ich glaube zusammengehörigen Substanzen ist dann:

$C_{26}H_{24}O_{12}$	Kastaniengerbstoff ³⁾
$C_{26}H_{22}O_{13}$	Oxydationsproduct desselben mit Chromsäure
$C_{26}H_{24}O_{13}$	„ Kalilauge
$C_{26}H_{22}O_{11}$	Kastanienroth
$C_{26}H_{22}O_{11}$	(?) Ratanhiaroth
$C_{26}H_{18}O_{12}$	(?) Filixroth.

So gering auch die Bedeutung der Phlobaphene im chemischen System sein mag, um so größer ist sie im Leben der Pflanzen.

¹⁾ Annal. der Chemie LXXX. 318.

²⁾ Sie war bei 100° getrocknet und vielleicht noch nicht völlig wasserfrei. Die Verhältnisse ihrer Bestandtheile sind die eines wasserhaltigen Maclurins



Diese Formel verlangt C 54·0 H 4·5.

In einem Bleisalz wurde 59·1 Pct. Bleioxyd gefunden. Für $C_{26}H_{14}Pb_6O_{12}$ berechnet sich 58·9 Bleioxyd. Ein Kupfersalz enthielt 28·3 Pct. Kupferoxyd $C_{26}H_{15}Cu_5O_{12}$ würde 29·4 Pct. verlangen.

Die vorhandenen Angaben lassen vorläufig nur annehmen, die Rufimorinsäure sei eine, dem Maclurin isomere Verbindung von doppeltem Moleculargewicht, wenn sich nicht später herausstellt, daß sie wasserärmer ist, und zum Maclurin in dem Verhältnisse steht wie Rufigallussäure zur Gallussäure.

³⁾ Rochleder, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1866. November, Zeitschrift für Chemie 1867. S. 76. Der Kastaniengerbstoff hat eine Formel, die zufällig (?) die eines Hydro-Maclurin's ist. $2(C_{13}H_{10}O_6) + 4H$.

Nie fehlende Producte des Stoffwechsels in strauch- und baumartigen Gewächsen, erzeugt sie die Vegetation in ungeheuren Quantitäten, erfüllt damit das ganze Zellgewebe der äußeren Bedeckungen, und bedingt mit durch sie auch den Charakter ihrer Erscheinung.

Sie gehören der sogenannten rückbildenden Metamorphose an.

Mit Verbindungen von der Natur des Quercitrins und der Phloroglucoside überhaupt, scheint das Bildungs- und Combinationsvermögen dieser Pflanzen, was stickstofffreie Substanzen betrifft, seine höchste Stufe erreicht zu haben, denn complicirtere sind bis jetzt noch nicht gefunden.

Eine Mannigfaltigkeit von Zersetzungsproducten, wie sie fast nur bei der Harnsäure des Thierreiches wieder auftreten, ist die Folge dieser hohen Zusammensetzung.

Sie durchwandern die Pflanze bis in ihre höchsten, entwickeltesten Theile, und functioniren ohne Zweifel bei der Bildung der Blatt- und Blüthenfarbstoffe, indem sie dort wahrscheinlich eine Spaltung in jene einfacheren Verbindungen erfahren, die auch künstlich aus ihnen darstellbar sind.

Im Stamm und der Rinde findet man sie dann zusammen mit Gerbstoffen, Phlorogluciden und Phlobaphenen, die zu einander in einer unverkennbaren genetischen Beziehung stehen. Die Gerbsäuren scheinen die Zwischenglieder einer Zersetzung zu sein, für die, so wenig wir sie jetzt schon im Einzelnen verfolgen können, uns doch wenigstens einige Fingerzeige gegeben sind. In der Form solcher Gerbsäuren kreist die Phlobaphen liefernde Substanz noch in den Säften der Prosenchymzellen. Jene Partien derselben, die in die nach Außen gelegenen, mehr mit der Luft in Berührung befindlichen Zellschichten (Epidermis und äußere Rindenschicht) gelangen, werden dort durch Oxydation zersetzt und scheiden Phlobaphen aus, so wie sich dieser Körper ausscheidet, wenn man die Gerbsäurelösungen an der Luft stehen läßt.

Man muß annehmen, daß alles Phlobaphen zuerst in löslicher Form befindlich war.

In einer solchen ist es dann auch vielleicht Verwandlungen zugänglich, wie die sind, auf welche ich bei den Chinaphlobaphenen und deren mögliche Beziehung zur Chinasäure hingewiesen habe.

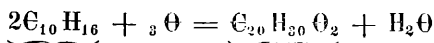
Noch ist bei unseren dürftigen Kenntnissen eine hier sehr wichtige Frage oft nicht zu beantworten: welches die primären und welches die secundären Producte gewisser Vegetationsprocesse sind.

So ist nicht zu entscheiden, ob z. B. das Phloroglucin und die Protocatechusäure, zwei der wichtigsten Verbindungen, Producte des Aufbaues oder der Zerstörung sind.

Vermuthen läßt sich das letztere, denn sie sind bis jetzt frei nirgends gefunden, und es scheint daß der Aufbau mit Substanzen von der Kohlenstoffbindungsweise der Fettsäuren, Pflanzensäuren und Zuckerarten erfolgt und Substanzen von der Kohlenstoffbindungsweise der aromatischen Reihen schon Producte einer Rückbildung sind, auf die nach verschiedenen Metamorphosen die Ausscheidung folgt.

Die Bildung von Gucosiden, Paarungen von Kohlenhydraten und Substanzen aus den aromatischen Reihen erscheinen als Durchgangspuncte in diesen Metamorphosen, in denen auch gewisse Harze eine Stelle einnehmen mögen, wenn man unter diesem Namen nicht bloß die Oxydationsproducte der Terpene begreift.

Eine große Anzahl von Terpenharzen ist nach der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zusammengesetzt, und sie können aus den verschiedenen Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ nach der Gleichung



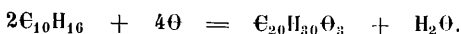
entstanden gedacht werden.

Dahin gehören das Terpentinharz, Bdellium, Ceradia, Copaiva, Elemi, Ica, Mastix, Sandrak

Die Verschiedenheiten der Eigenschaften der vielen isomeren Terpene überträgt sich auch auf diese Oxydationsproducte, die den Charakter schwacher Säuren besitzen.

Eine andere Gruppe solcher Harzsäuren ist durch die Formel $C_{20}H_{30}O_3$ repräsentirt. So das Ladanum, Euphorbium, Olibanumharz, die Krystalle aus dem Copaivabalsam u. A.

Für die Bildung dieser hat man



Man erhält künstlich solche Harze, wenn man Terpene längere Zeit mit alkoholischer Kalilösung kocht, oder in zugeschmolzenen Röhren erhitzt.

Versuche dieser Art hat Dr. Barth mit Terpentin-, Wachholder- und Lavendelöl ausgeführt.

Die dunkelgoldgelben Flüssigkeiten, die aus der Operation zunächst hervorgehen, wurden auf dem Wasserbade eingedampft, dann der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, und hierauf mit Äther ausgezogen.

Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine weiche, gelbe Harzmasse, die auf dem Wasserbade von den der letzten Mengen der Kohlenwasserstoffe befreit wurde.

Nach 3—4stündiger Einwirkung des Alkalis auf die Öle waren 10—15 Procent in Harz verwandelt, welches nach einigen Tagen hart, brüchig, colophoniumartig wurde.

Vom Kampher verharzt sich bei dieser Behandlung gleichfalls ein Theil ziemlich leicht, und man erhält von solchem Kampherharz immer eine Quantität, wenn man nach Berthelot's Vorschrift Camphinsäure darzustellen versucht.

Es ist goldgelb, wird nach längerem Verweilen bei 90—100° völlig geruchlos, und bleibt lange weich und zähe.

Die Analysen gaben :

	Gr. Subst.	Gr. Kohlens.	Gr. Wasser
I. Terpentinölharz	..0·204	gaben 0·5552	und 0·1772
II. Lavendelölharz	..0·3162	0·8739	0·2835
III. Wachholderölharz	...0·2884	0·836	0·2698
IV. Kampherharz0·2872	0·8306	0·2657

	I.	II.	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3$	III.	IV.	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$
C —	74·8	— 75·4	— 75·5	— 79·0	— 78·9	— 79·5
H —	9·7	— 9·9	— 9·4	— 10·4	— 10·3	— 9·9

Die Terpenharze werden von Kalihydrat nur schwer angegriffen und langsam oxydirt. Die Oxydationsproducte sind vornehmlich niedere Glieder aus der Fettsäurereihe, und, wie sich bei neueren Versuchen gezeigt hat, der Camphresinsäure Schwanert's ähnliche Verbindungen 1).

Aus meinen, mit Barth ausgeführten früheren Untersuchungen geht hervor, daß die übrigen Harze, die nicht von Terpenen stammen, sehr verschiedenen Ursprungs sein müssen, und es konnte an den Beispielen der Verharzung des Bittermandelöls, Eugenöls u. A. ge-

1) Ich verweise hierüber auf spätere Mittheilungen.

zeigt werden, wie die aus solchen Harzen erhaltenen Zersetzungsproducte, die Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, das Resorcin u. A. entstanden sein können.

Da sie stets Terpenharze eingeschlossen enthalten, so mischen sich diesen auch die Oxydationsproducte derselben bei.

Wenn ferner, wie beim Drachenblut und Gummigutt, Phloroglucin darunter gefunden wird, so weist dies auch auf eine Beimischung der mehrfach erwähnten Phloroglucin liefernden Stoffe hin.

Die botanische Charakteristik der Harze hält sich zumeist an die äußere amorphe, „harzige“ Form, und man kann darum, wenn die Pflanzenphysiologen eine Abstammung der Harze aus Gerbstoffen behaupten ¹⁾, chemischerseits dieser Behauptung um so weniger widersprechen, als nicht nur durch diese Äußerlichkeiten, sondern auch durch ihre Zersetzungsproducte manche Harze und Gerbstoffe eine Beziehung zu einander zu erkennen geben.

Zu mehr als solchen allgemeinen Schlüssen aber berechtigen die Untersuchungen erst dann, wenn wir durch das Studium der Bildung und Umsetzung einzelner Pflanzenbestandtheile eine klarere Einsicht in die verwickelten und schwer zu überschauenden Prozesse gewonnen haben, die sich in den Organismen unter Bedingungen abspielen, die so verschieden sind von denjenigen, welche wir künstlich nachzuahmen vermögen.

Noch besitzen wir keine einzige zusammenhängende Untersuchung, die die Entstehung und die Metamorphosen auch nur eines Pflanzenbestandtheils genau verfolgt hätte, und bevor wir hierüber nicht Auskunft zu geben wissen, ist die größte Zurückhaltung im Generalisiren gewisser Erscheinungen geboten.

Die vorstehenden Mittheilungen waren noch nicht für die Veröffentlichung bestimmt; allein da ich die Arbeiten, die sie vervollständigen sollten in nächster Zeit auszuführen verhindert bin, so gebe ich sie, fragmentarisch wie sie sind, und möchte sie nur als Vorarbeiten für spätere Untersuchungen beurtheilt wissen.

¹⁾ Wiesner. Sitzungsber. d. Wiener Akad. LI. 16. Im Auszuge Centralblatt 1856. 756.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1867

Band/Volume: [55_2](#)

Autor(en)/Author(s): Hlasiwetz Heinrich Hermann

Artikel/Article: [Über die Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze. 575-596](#)