

fetten Säure. Von einem darin enthaltenen farblosen, krystallisirten Körper, der ein Gemenge zweier, im Schmelzpunkte sehr verschiedenen Wachsarten zu sein scheint, konnte keine zur Untersuchung hinreichende Menge erhalten werden.

Die wässrige, von Fett befreite Flüssigkeit die nach dem Abdestilliren des Weingeistes bleibt, wurde mit viel Wasser verdünnt und mit Thonerdehydrat vermischt, das durch Fällen von Alaun mit Schwefelammonium dargestellt und vollkommen ausgewaschen worden war. Nach mehrtägigem Stehen wurde die Flüssigkeit durch Filter von der Thonerde und den entstandenen Thonerdeverbindungen getrennt. Die auf dem Filter bleibende Masse ist schmutzig braungelb gefärbt, es ist darin alle Gerbsäure enthalten, so wie etwas von färbenden Substanzen, die durch Zersetzung des Farbstoffes und der Gerbsäure entstanden waren. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit basisch essigsaurem Bleioxyde in wässriger Lösung versetzt, wodurch ein schön orangefarbiger Niederschlag entsteht, der schnell abfiltrirt wird. Auf dem Filter mit Wasser gewaschen, dann in Wasser theilt, wird er durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt, wobei der Farbstoff vom Schwefelblei aufgenommen und zurückgehalten wird.

Man wäscht das Schwefelblei daher mit Wasser vollkommen aus und beseitigt die abfiltrirte Flüssigkeit und die Waschwässer, kocht das gewaschene Schwefelblei mit Alkohol aus, der den Farbstoff aufnimmt, und trennt die Lösung vom Schwefelblei durch ein Filter auf einem Wasserbadtrichter. Diese Lösung wird im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet, da bei fortgesetztem Erhitzen sich der Farbstoff verändern würde. Der amorphe Rückstand wird in Wasser gelöst, von dem man hiezu die kleinste erforderliche Menge verwendet, die Lösung von etwas ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt und abermals in der Leere über Schwefelsäure zum Trocknen gebracht.

Die Zusammensetzung dieses Farbstoffes ergab folgende Resultate bei der Analyse:

- | | | | | | | | |
|-----|--------|-------|--------|-------------|-----|--------|---------|
| I. | 0.3385 | gaben | 0.681 | Kohlensäure | und | 0.2045 | Wasser. |
| II. | 0.4415 | „ | 0.8868 | „ | „ | 0.2605 | „ |

Diese Zahlen stimmen mit denen, welche bei der Analyse derselben Substanz von anderer Bereitung gewonnen wurden; die ich hier beisetze.

- | | | | | | | | |
|------|--------|-------|-------|-------------|-----|--------|---------|
| III. | 0.1778 | gaben | 0.357 | Kohlensäure | und | 0.1109 | Wasser. |
|------|--------|-------|-------|-------------|-----|--------|---------|

In Procenten ausgedrückt ist die Zusammensetzung dieses Farbstoffes also folgende:

	I.	II.	III.
C —	54·87 —	54·78 —	54·76
H —	6·71 —	6·55 —	6·93
O —	38·42 —	38·67 —	38·31
	<hr style="width: 100%;"/>	<hr style="width: 100%;"/>	<hr style="width: 100%;"/>
	100·00 —	100·00 —	100·00

Dieser Farbstoff, dem ich aus weiter unten ersichtlichen Gründen den Namen Crocin beilege, stellt zerrieben ein lebhaft rothes Pulver dar, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen besitzen die Farbe einer Chromsäurelösung. Bleisalze fällen den Farbstoff mit orangerother Farbe. Die concentrirte wässrige Lösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, wird anfangs indigoblau, später violet. Sowohl durch Salzsäure als durch Schwefelsäure in verdünntem Zustande wird die wässrige Lösung des Crocin beim Erwärmen zersetzt, wobei ein schön dunkelrothes Zersetzungsproduct sich ausscheidet. Die Flüssigkeit bleibt von einer kleinen Menge dieses Spaltungsproductes gelb gefärbt, sie enthält einen süssen, krystallisirbaren, farblosen Körper in Lösung.

Die Zersetzung des Crocin wurde einmal mit Salzsäure, ein zweites Mal mit Schwefelsäure ausgeführt. Das sich ausscheidende, rothe Spaltungsproduct, welches ich Crocetin nennen will, wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen. Es wurde über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet. Die Analyse des Crocetin ergab folgende Zahlen:

I.	0·214	gaben	0·5048	Kohlensäure	und	0·1448	Wasser.
II.	0·1845	„	0·437	„	„	0·1205	„

Die zu beiden Analysen verwendete Substanz war von zwei Bereitungen, das Crocin war einmal mit Salzsäure, das andere Mal mit Schwefelsäure zersetzt worden.

In 100 Theilen ist also die Zusammensetzung des Crocetin folgende:

	I.	II.
C	64·33 —	64·60
H	7·52 —	7·26
O	28·15 —	28·14
	<hr style="width: 100%;"/>	<hr style="width: 100%;"/>
	100·00 —	100·00

Das Crocetin ist ein dunkelrothes, amorphes, im Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliches, auch in Äther nicht unlösliches Pulver. Es zeigt bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure dieselbe blaue Färbung wie das Crocin. Durch Bleisalze werden die Lösungen des Crocetin citrongelb gefällt. Das Crocetin ist ein echter Farbstoff, mit Zinnsalz gebeizte Zeuge werden davon beim Kochen schmutzig grünlichgelb gefärbt, nehmen aber nach Behandlung mit ammoniakhaltigem Wasser eine glänzende, goldgelbe, am Licht und an der Luft beständige, beim Waschen mit Seife unveränderliche Farbe an. Bekanntlich färben die Chinesen die gelben Gewänder der Mandarinen mit den Früchten der *Gardenia*.

Die Zersetzung des Crocin durch Salzsäure, sowie durch Schwefelsäure geht mit besonderer Leichtigkeit vor sich. Es ist aber unumgänglich nöthig, diese Spaltung in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoff vorzunehmen, da das Crocin und noch schneller das Crocetin in erwärmten Lösungen Sauerstoff aufnehmen. Schon an der weniger reinen Farbe des Crocetin, welches sich bei Luftzutritt ausscheidet, ist diese Veränderung bemerkbar. Dass ein Körper, der sich durch den Sauerstoff der Luft leicht verändert, noch schneller im Abscheidungs momente davon angegriffen wird, ist von vorne herein zu erwarten. In der That haben Analysen von Crocetin, welches bei Luftzutritt dargestellt worden war, einen viel niederen Wasserstoffgehalt gegeben, als dem reinen Crocetin zukommt.

Bei der Zersetzung einer sehr concentrirten Crocinlösung mit verdünnten Säuren scheidet sich der grösste Theil des Crocetin aus der Flüssigkeit aus (gegen 41%), so dass etwa 8% davon in der Flüssigkeit gelöst bleiben, die davon eine goldgelbe Farbe besitzt.

Wird die Zersetzung durch Salzsäure bewerkstelligt und die vom Crocetin abfiltrirte Flüssigkeit nach der von mir (Sitzungsbd. XXIV, p. 32) angegebenen Methode behandelt, so bleibt nach dem Verdunsten, ein süß schmeckender, leicht krystallisirender Körper zurück.

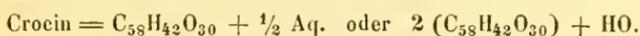
Bei dem Versuche mit der Fehling'schen Flüssigkeit die Menge dieses Zuckers zu bestimmen, wurden folgende Resultate erhalten: Bei der Zersetzung mit Salzsäure wurden 28.5%, bei der Spaltung durch Schwefelsäure 27.94% Zucker gefunden (= $C_{12} H_{12} O_{12}$). Da aber nach der Gegenwart eines flüchtigen oder nicht flüchtigen

dritten Zersetzungsproductes gesucht und kein derartiges Product entdeckt werden konnte, so hat man da keinen Traubenzucker, sondern ein anderes Kohlehydrat vor sich, welches gerade halb so viel Kupferoxyd reducirt, als der Traubenzucker. Dass ein derartiges Kohlehydrat existirt, ist um so weniger befremdend, als Milchzucker, Traubenzucker und Quereitronzucker nach den Versuchen von Rigaud (Ann. d. Chem. Band XC, p. 297) ungleiche Mengen Kupferoxyd reduciren.

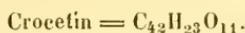
Berthelot (Compt. rend. T. XLI, p. 392) hat uns die Existenz eines Zuckers kennen gelehrt, der sogenannten Melitose, welcher dieselbe Zusammensetzung wie der Traubenzucker besitzt und gährungsfähig ist, aber bei der Gährung nur halb so viel Kohlensäure und Alkohol liefert als Traubenzucker, während in der gegebenen Flüssigkeit die Hälfte des Gewichtes der Melitose an Eucalyn enthalten ist, welches bei 100°C. getrocknet, die Zusammensetzung des bei 100°C. getrockneten Traubenzuckers besitzt. So wie es süsse Kohlehydrate gibt, z. B. die Melitose von Berthelot, welche Kupferoxyd aus der Fehling'schen Flüssigkeit nicht reduciren, so haben wir hier einen Körper dieser Classe, welcher gerade halb so viel Zucker reducirt als der Traubenzucker.

Leider war die Menge des Crocin, welches aus einem halben Centner Gelbschoten gewonnen wurde, so gering, dass auf die Untersuchung dieses Gardeniazuckers nicht näher eingegangen werden konnte. Das Material reichte nicht hin, seine Elementarzusammensetzung, seine Gährungsfähigkeit und sein Verhalten gegen das polarisirte Licht auszumitteln, um zu erfahren, ob er durch fortgesetzte Behandlung mit Säure oder Baryt in einen anderen Zucker oder deren zwei übergeführt werden könne oder nicht.

Mit Berücksichtigung der gefundenen Zahlenresultate ergeben sich folgende Formeln für das Crocin und Crocetin:



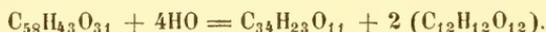
	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C =	54.85 —	54.87 —	54.78 —	54.76
H =	6.70 —	6.71 —	6.55 —	6.93
O =	38.45 —	38.42 —	38.67 —	38.31
	100.00 —	100.00 —	100.00 —	100.00



	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C =	64·76 —	64·33 —	64·60
H =	7·30 —	7·52 —	7·26
O =	27·94 —	28·15 —	28·14
	100·00 —	100·00 —	100·00

Diese Formeln verlangen 56·6% Zucker, das Doppelte der gefundenen Menge.

Diese Zersetzung geht also in folgender Weise vor sich:



Die hier ausgemittelte Zusammensetzung des Farbstoffes lässt einige interessante Beziehungen zu anderen Bestandtheilen der *Gardenia florida* (Früchte) nicht verkennen. M. v. Orth, der vor vier Jahren diese Früchte untersuchte, fand darin eine Gerbsäure, welche bei dem von L. Mayer eingeschlagenen Verfahren zur Gewinnung des gelben Farbstoffes von der Thonerde zurückgehalten wird. Die Zusammensetzung derselben wurde von Orth der Formel $C_{46}H_{28}O_{26}$ entsprechend gefunden. (Sitzungsb. Bd. XIII, p. 509.) Wenn von dieser Substanz die Elemente des Zuckers abgezogen werden, so bleibt ein Körper von der Formel $C_{34}H_{18}O_{16}$, d. h. eine Substanz, die um 5 Äquivalente Wasserstoff weniger und um 5 Äquivalente Sauerstoff mehr enthält als das Crocetin. Ein harziger Farbstoff, welcher von Orth (l. c.) analysirt wurde, gab Zahlen bei der Analyse, welche der empirischen Formel $C_{80}H_{49}O_{31}$ entsprachen. Dieser Farbstoff muss die Formel $C_{28}H_{17}O_{11}$ erhalten, welche diesen harzigen Körper als das Glied derselben Reihe von homogenen Substanzen erscheinen lässt, welcher auch das Crocetin angehört, denn $C_{28}H_{17}O_{11}$ ist um C_6H_6 von dem Crocetin = $C_{34}H_{23}O_{11}$ verschieden.

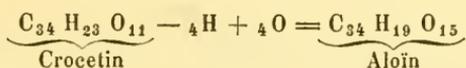
Stenhouse¹⁾ hat einen krystallisirten gelben Farbstoff aus dem Gummi der *Gardenia lucida* dargestellt. Da er aber noch nicht analysirt wurde, lässt sich über den Zusammenhang der Farbstoffe in beiden so nahe verwandten Pflanzen nichts ersehen.

Alle Reactionen des Farbstoffes der Früchte der *Gardenia grandiflora* stimmen vollkommen, sowie seine Eigenschaften mit denen des Polichroit oder des Safranfarbstoffes überein.

¹⁾ Chem. Gaz. 1856, p. 40.

Die Zusammensetzung dieses Farbstoffes wurde von Guadrat (Sitzgsb. 1851, Mai, p. 543) ausgemittelt. Er fand 54·54 und 54·47% Kohlenstoff, also etwas (0·4%) zu wenig, ebenso zu wenig Wasserstoff, und hatte offenbar keinen reinen Farbstoff in den Händen. Eine Oxydation des Farbstoffes unter Verlust von Wasserstoff ist durch das von ihm angewendete Verfahren der Darstellung nicht ausgeschlossen. Bei dem Verdampfen des alkoholischen Auszuges des Schwefelblei musste eine Oxydation eintreten, ebenso bei dem Verdunsten der wässerigen Lösung des Rückstandes der alkoholischen Lösung. Die Formel des von Guadrat analysirten Bleisalzes stimmt im Kohlenstoff- und Bleigehalte mit der Formel $C_{58} H_{44} O_{32}, 9PbO$ nahe überein. Nachdem an der Identität des Polychroit und des Farbstoffes der Gelbschoten nicht zu zweifeln ist, belege ich diesen Körper mit dem Namen Crocin. Der Name Polychroit ist ohnedies kein glücklich gewählter zu nennen.

Bei der Nähe der Stellung, welche die Familien der *Asphodeleae* und der *Irideae* einnehmen, ist es kaum auffallend, dass die Farbstoffe zweier Pflanzen, die diesen beiden Familien angehören, in so nahe Beziehung stehen, wie dieses bei Aloin und Crocin der Fall ist. Nach Stenhouse (Phil. Mag. Journ. of Sciences 3 Ser. V. 37, p. 481) hat das von Smith in der Barbadoës-Aloë entdeckte Aloin die der Formel $C_{34} H_{19} O_{15} = C_{34} H_{18} O_{14}, HO$ entsprechende Zusammensetzung. Die Anzahl der Kohlenstoffatome im Aloin und Crocetin ist gleich, die Summe der Wasserstoff- und Sauerstoffatome ist in beiden Körpern, gleich der Anzahl der Kohlenstoffatome, denn $19+15$ im Aloin ist 34 und $23+11$ in Crocetin ist ebenfalls 34 . Beide Körper lassen sich als Derivate eines Kohlwasserstoffes $C_{34}H_{34}$ ansehen, in dem verschiedene Mengen von Wasserstoff durch Sauerstoff substituiert sind.



Vielleicht lässt sich durch geeignete Oxydationsmittel aus Crocetin das Aloin künstlich darstellen. In der Aloë wird sich bei näherer Untersuchung gewiss eine dem Crocin entsprechende, gepaarte Verbindung des Aloin auffinden lassen.

II. Gelbe Farbstoffe der grünen Theile von *Thuja occidentalis*.

Herr Kawalier hat sich seit mehreren Jahren mit der Untersuchung der sogenannten *Frondes Thujae* in meinem Laboratorium beschäftigt. Ich habe die Ergebnisse dieser Untersuchung zum Theil der kaiserl. Akademie im Jahre 1854 vorgelegt. (Sitzungsberichte Bd. XIII, p. 514.)

Ich füge hier die Resultate der Untersuchung zweier gelber, krystallisirter Stoffe hinzu, welche in dieser Pflanze enthalten sind. Die Untersuchung dieser Materien ist um so mühsamer gewesen, als die in der Pflanze enthaltene Menge derselben sehr gering ist. Ist das Material nicht ganz frisch, so erhält man von den zu besprechenden Substanzen nichts. Es wurden 240 Pfd. *Frondes Thujae* verarbeitet um einige Grammes dieser Körper zur Untersuchung zu erhalten. Die Darstellungsweise ist folgende:

Die zerkleinerten *Frondes Thujae* werden mit Weingeist gekocht und das Decoet von dem ungelösten Material durch Leinwand abcolirt. Beim Erkalten setzt sich aus dem Decoete viel Wachs ab, welches auf einem Filter gesammelt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade abdestillirt und der Destillationsrückstand mit mehr Wasser vermischt, wodurch Harze und Wachs abgeschieden werden. Die trübe Flüssigkeit verstopft die Poren der Filter, dass sie nicht filtrirt werden kann. Man versetzt sie deshalb mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung. Durch die kleine Menge des entstehenden Niederschlages werden die suspendirten Unreinigkeiten niedergerissen, so dass die Flüssigkeit sich leicht filtriren lässt. Das Filtrat ist braungelb gefärbt, klar und gibt mit Bleizuckerlösung versetzt einen gelben Niederschlag, der auf Filtern gesammelt und mit Wasser gewaschen wird. Er wird hierauf in verdünnter Essigsäure gelöst, die Lösung von etwas Ungelöstgebliebenem abfiltrirt und das Filtrat mit Bleiessig ausgefällt. Der schön gelbe Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, anfangs durch Decantiren, dann auf einem Filter und dann, in Wasser vertheilt, durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Flüssigkeit wird sammt dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und auf einem Wasserbadtrichter filtrirt. Das Schwefelblei wird mit etwas heissem Wasser ausgewaschen. Die Filtrate werden in einem Strom von Kohlensäure so lange

erwärmt, bis der Schwefelwasserstoff verjagt ist, dann in Schalen unter die Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure gestellt. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich eine gelbe, krystallisirte Substanz aus. Die Krystalle werden auf einem Filter gesammelt und in siedendem Wasser gelöst, dem so lange kleine Mengen starken Alkohols zugesetzt werden, bis die Lösung erfolgt ist. Durch theilweises Verdunsten der Lösung im Vacuo über Schwefelsäure scheiden sich die Krystalle wieder ab, sie sitzen fest an den Wänden des Gefäßes und besitzen einen starken Glanz und eine rein citrongelbe Farbe. Oft ist ein zweimaliges Umkrystallisiren hinreichend sie zu reinigen, bisweilen ist eine öftere Wiederholung des Verfahrens nöthig. Eine Lösung der Krystalle in wasserhaltigem Weingeist darf mit etwas Ätzammoniak versetzt, keine grüne Färbung annehmen. Einen Theil dieses citronengelben Körpers kann man noch aus dem mit Wasser ausgewaschenen Schwefelblei durch heissen Weingeist ausziehen. Der Geschmack dieser Substanz ist adstringirend. Die Krystalle erscheinen bei 380facher linearer Vergrößerung als vierseitige Tafeln. Auf dem Platinblech verbrennen sie, rasch erhitzt, und lassen eine voluminöse Kohle, die ohne Asche langsam verbrennt.

Die Elementar-Analyse dieses im Vacuo bei 100°C. getrockneten Körpers, dem der Name Thujin beigelegt wurde, gab folgende Zahlen:

I.	0·4479	Substanz	gaben	0·8670	Kohlensäure	und	0·1990	Wasser.
II.	0·2086	„	„	0·4040	„	„	0·0950	„
III.	0·3324	„	„	0·6413	„	„	0·1500	„
IV.	0·2440	„	„	0·4728	„	„	0·1130	„
V.	0·2312	„	„	0·4483	„	„	0·1520	„

Die Substanz, welche bei jeder Verbrennung angewendet wurde, war jedesmal von einer anderen Darstellung; die zur Analyse II gebrauchte Substanz war aus Schwefelblei ausgezogen.

In 100 Theilen ist also die Zusammensetzung folgende, welche mit der später zu rechtfertigenden Formel übereinstimmt.

		Berechnet.		Gefunden.									
				I.	II.	III.	IV.	V.					
C	40 = 240	—	52·86	—	52·79	—	52·82	—	52·63	—	52·85	—	52·88
H	22 = 22	—	4·84	—	4·94	—	5·06	—	5·01	—	5·15	—	5·06
O	24 = 192	—	42·30	—	42·27	—	42·12	—	42·36	—	42·00	—	42·06
			454	—	100·00	—	100·00	—	100·00	—	100·00	—	100·00

Eine weingeistige Lösung des Thujin wird durch eine Eisenchloridlösung dunkelgrün gefärbt. Kali und Ammoniak bewirken eine gelbe Färbung, die Flüssigkeit wird an der Luft braunroth. Zinnchlorid bewirkt eine intensiv gelbe Färbung, bringt aber keinen Niederschlag hervor. Sowohl Bleizucker als Bleiessig erzeugen schön gelbe Niederschläge von der Farbe des chromsauren Bleioxydes, salpetersaures Silberoxyd zeigt keine Veränderung, auf Zusatz von etwas Ammoniak entsteht ein grauschwarzer Niederschlag. Schwefelsaures Kupferoxyd und Platinechlorid bringen keine Färbung oder Fällung hervor. Ebenso wird durch Salzsäure und Schwefelsäure die Flüssigkeit nur schwach gelber gefärbt. Barytwasser erzeugt anfangs eine Trübung, sodann einen grünen Niederschlag, der sich mit Leichtigkeit in Wasser löst und beim Kochen der Lösung sich weiter verändert, so dass die Flüssigkeit sich rothbraun färbt.

Wird eine weingeistige Lösung des Thujin mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, nachdem sie zuvor im Wasserbade erwärmt wurde, so färbt sie sich vorübergehend grün, im nächsten Momente aber wieder gelb. Bei fortgesetztem Erwärmen im Wasserbade scheidet sich eine gelbe Substanz aus in dem Masse als der Alkohol durch Verdunstung hinweggeht, so dass die Flüssigkeit zuletzt fast ganz farblos erscheint. Das gelbe Spaltungsproduct ist nämlich in Wasser fast unlöslich, aber löslich in Weingeist, so wie auch in Alkohol und Äther. Die Flüssigkeit enthält Zucker, der nach Wegschaffen der Schwefelsäure mit kohlen saurem Baryt und Verdunsten der von schwefelsaurem und kohlen saurem Baryt abfiltrirten Lösung als amorphe, süsse Masse zurückbleibt. Bei 100° C. getrocknet gibt er eine farblose, nach dem Erkalten zu weissem Pulver zerreibliche Masse. Die syrupdicke Lösung krystallisirte selbst bei monatlichem Stehen nicht.

0·2140 dieses bei 100° C. getrockneten Zuckers gaben 0·3125 Kohlensäure und 0·1312 Wasser oder in 100 Theilen:

		Berechnet. Gefunden.	
C 12 =	72 =	40·00 —	39·83
H 12 =	12 =	6·67 —	6·81
O 12 =	96 =	53·33 —	53·36
		180 = 100·00 — 100·00	

Dieses ist die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Traubenzuckers, von dem sich dieser Zucker durch seine Unfähigkeit

zu krystallisiren unterscheidet. Er reducirt so viel Kupferoxyd als der Traubenzucker aus der Fehling'schen Flüssigkeit.

Die Menge des Zuckers wurde wie die Menge des gelben Spaltungsproductes quantitativ bestimmt.

1·6194 Thujin, bei 100° C. im Vacuo getrocknet, gaben mit Salzsäure zersetzt 1·0815 gelbes Spaltungsproduct und 0·6556 Zucker, nach der Methode von Fehling bestimmt, d. h. aus 100 Theilen Thujin sind 40·484% Zucker (=C₁₂H₁₂O₁₂) entstanden und 66·783% von dem gelben Spaltungsproducte, welches den Namen Thujetin erhalten hat. Die beiden Zersetzungsproducte, welche aus 100 Thujin entstanden sind, haben zusammen ein Gewicht von 107·267. Es fand also eine Aufnahme von den Elementen des Wassers Statt und beträgt die gefundene Menge 7·3° C. Wasser vom Gewichte der Substanz.

Die Analyse des bei 100° C. im Vacuo getrockneten Thujetin gab folgende Resultate:

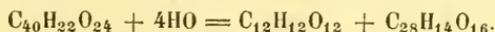
I.	0·2368	Thujetin	gaben	0·4690	Kohlensäure	und	0·0940	Wasser.
II.	0·3230	„	„	0·6425	„	„	0·1245	„
III.	0·2626	„	„	0·5220	„	„	0·1013	„

Die Zusammensetzung in 100 Theilen ist folgende:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C 28 = 168	— 54·19	— 54·02	— 54·25	— 54·34
H 14 = 14	— 4·52	— 4·41	— 4·28	— 4·29
O 16 = 128	— 41·29	— 41·57	— 41·47	— 41·37
	310 — 100·00	— 100·00	— 100·00	— 100·00

Die Substanz zu jeder Analyse war von einer anderen Darstellung. Der zu niedrig gefundene Wasserstoff rührt von der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft auf diesen Körper bei seiner Darstellung her, wie sich weiter unten zeigen wird.

Dem gefundenen Quantum der Zersetzungs-Producte nach geht die Zerlegung des Thujin in Zucker und Thujetin unter Aufnahme von Wasser nach folgendem Schema vor sich:



Hiernach sollen 100 Theile Thujin geben 39·64% Zucker und 68·28% Thujetin (gefunden wurden 40·48% von Zucker und

66·78% Thujetin) und dabei 7·9% Wasser (gefunden 7·3%) aufnehmen.

Eine Lösung des Thujetin in Weingeist wird, mit einer Eisenchloridlösung versetzt, tintenartig, nach einiger Zeit setzt sich ein dunkler Niederschlag ab. Ammoniak färbt, in kleiner Menge zugesetzt, die Lösung prachtvoll blaugrün. Mit Kali entsteht ebenfalls eine grüne Färbung. Die Farbe geht beim Stehen an der Luft in Gelb, dann in Rothbraun über; Säuren fällen dann einen rothen Körper. Barytwasser gibt einen grünen Niederschlag, der beim Kochen rothbraun wird. Bleizucker so wie Bleiessig geben rothe Niederschläge. Der durch Bleiessig erzeugte, hellrothe Niederschlag wird beim Kochen schön dunkelroth gefärbt. Zinnchlorid färbt die Lösung intensiv gelb ohne einen Niederschlag hervorzubringen. Salpetersaures Silberoxyd färbt die Flüssigkeit sogleich schwarzgrau, später setzt sich ein Niederschlag ab. Platinechlorid zeigt anfangs keine Veränderung, bald aber färbt sich die Flüssigkeit gelbbraun. Salzsäure und Schwefelsäure im verdünnten Zustande zeigen keine Veränderung, auch bewirken sie keine Zersetzung weiter in der Wärme.

Thujetin wurde mit Barytwasser gekocht, nach einiger Zeit verdünnte Schwefelsäure, dann Alkohol hinzugefügt und das Ganze heiss auf ein Filter gebracht, um den schwefelsauren Baryt zurückzubehalten. Der vom Baryt getrennte Körper scheidet sich in Flocken, die unter dem Mikroskop als feine Nadeln erscheinen, aus der filtrirten Flüssigkeit aus. Nach dem Erkalten sammelt man die Flocken auf einem Filter, wäscht sie mit Wasser, löst sie in erwärmtem Weingeist und fällt sie mit Wasser wieder aus der Lösung aus. Die bei 100° C. im Vacuo getrocknete Substanz zeigt folgende Zusammensetzung:

- I. 0·1409 gaben 0·3055 Kohlensäure und 0·0510 Wasser.
 II. 0·1362 „ 0·2955 „ „ 0·0494 „
 0·1535 „ 0·0006 schwefelsauren Baryt.

Das Material zu beiden Analysen war von zwei verschiedenen Darstellungen.

Diese Zahlen auf 100 Theile berechnet geben:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	
C 28 = 168	— 59·36	— 59·13	— 59·20		
H 11 = 11	— 3·88	— 4·02	— 4·03		
O 13 = 104	— 36·76	— 36·85	— 36·77		
	283	— 100·00	— 100·00	— 100·00	

Diese durch Einwirkung des Baryt aus Thujetin entstandene Säure wird Thujetinsäure genannt.

Die Thujetinsäure ist also durch Austreten von Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Thujetin entstanden. Eine Darstellung und Untersuchung ihrer Salze musste wegen der geringen Menge des Materiales, das zu Gebote stand, unterbleiben.

Die Thujetinsäure entsteht auch bei der Zersetzung des Thujin mit Barytwasser in der Wärme neben krystallisirbarem Zucker.

Thujin wurde in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas mit heissem Barytwasser behandelt. Nach einem zwei Stunden langen Kochen war die Zersetzung vollständig. Das Thujin löst sich anfangs mit dunkelgelber Farbe im Barytwasser auf. Bald entsteht ein orangegelber Niederschlag, dessen Farbe bei fortgesetztem Kochen immer intensiver wird und zuletzt dunkel rothgelb erscheint. Nach beendeter Zersetzung wird das Wasserstoffgas durch Kohlensäure ersetzt, von der ein Strom so lange in die Flüssigkeit geleitet wird, bis aller Baryt in kohlensauren und zum Theil in doppelt kohlensauren Baryt verwandelt und die Flüssigkeit erkaltet ist. Durch ein Filter wird der gelb gefärbte, kohlensaure Baryt von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen und mit Essigsäure behandelt, wobei sich der kohlensaure Baryt löst, während die Thujetinsäure zurückbleibt. Man wäscht sie mit Wasser, worin sie beinahe vollkommen unlöslich ist, aus, löst sie in Alkohol auf, filtrirt die Lösung und vermischt das Filtrat mit Wasser, wobei sich die Thujetinsäure mit rein citrongelber Farbe ausscheidet. Auf einem Filter gesammelt und bei 100° C. im Vacuo getrocknet, gab sie folgende Zusammensetzung:

0·2601 gaben 0·5673 Kohlensäure und 0·099 Wasser, oder in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
C 28 = 168	— 59·36	— 59·48
H 11 = 11	— 3·88	— 4·22
O 13 = 104	— 36·76	— 36·30
	<hr/>	<hr/>
	283	— 100·00 — 100·00

Der Baryt wurde aus der vom kohlensauren Baryt und der Thujetinsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefelsäure entfernt, der Flüssigkeit wurden einige Tropfen Bleiessig zugesetzt, filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Spuren von Blei befreit, das Schwefelblei durch ein Filter weggeschafft, der Schwefelwasserstoff

ausgetrieben und die Lösung im Wasserbade verdunstet. Es bleibt ein honigdicker, süß schmeckender Rückstand, welcher alle Reactionen des Zuckers gibt und nach kurzer Zeit zu Krystallen von Zucker erstarrt. Diese gaben bei 100° C. getrocknet die Zusammensetzung des Traubenzuckers.

0.2532 Substanz gaben 0.3695 Kohlensäure und 0.1570 Wasser, oder in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
C 12 = 72	— 40.00	— 39.79
H 12 = 12	— 6.67	— 6.88
O 12 = 96	— 53.33	— 53.33
	180	— 100.00 — 100.00

Sowie sich Thujin durch Salzsäure oder Schwefelsäure in der Wärme in Thujetin und einen amorphen Zucker zerlegt, so spaltet es sich durch die Einwirkung von Baryt in der Wärme in Thujetin und krystallisirbaren Zucker, das Thujetin geht dabei zugleich in Thujetinsäure über.

Wie sich aus der Zusammensetzung des Thujin ergibt, entsteht Zucker und Thujetin aus demselben, ebenso wie Zucker und Thujetinsäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers. Wie wir sogleich sehen werden, ist es möglich, das Thujin so zu spalten, dass neben Zucker eine Substanz entsteht, die weniger Wasserstoff und weniger Sauerstoff als Thujetin und mehr als Thujetinsäure enthält. Dieser Körper, welcher den Namen Thujigenin erhalten hat, ist in der *Thuja occidentalis* fertig gebildet in sehr kleiner Menge enthalten.

Es wurde weiter oben bei der Darstellung des Thujin gesagt, dass das weingeistige Decoct der *Frondes Thujae* filtrirt, dann der Weingeist durch Destillation entfernt, der Destillationsrückstand mit Wasser vermischt, dann mit einigen Tropfen Bleizucker versetzt und filtrirt wird, worauf durch Bleizucker ein gelber Niederschlag entsteht. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte gelbe Flüssigkeit gibt mit basisch essigsaurem Bleioxyd abermals einen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt, durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Flüssigkeit wurde mit dem Schwefelblei zum Kochen erhitzt und auf einem Wasserbadtrichter die Filtration vorgenommen. Aus der Flüssigkeit wurde durch Kohlensäure der Schwefelwasserstoff verjagt und die Flüssigkeit über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht. Bei einer gewissen Concentration

scheiden sich in der Flüssigkeit Flocken aus. Ist dieser Körper einmal ausgeschieden, so ist er in Wasser sehr schwer löslich, so dass er aus einer alkoholischen Lösung durch Wasser beinahe vollständig ausgefällt werden kann. Unter dem Mikroskop erscheint diese Substanz bei 380maliger linearer Vergrößerung in Nadeln krystallisirt, welche in Weingeist löslich sind. Die Lösung färbt sich wie die des Thujetin mit Ammoniak prächtig grün, mit einem Stich ins Blaue. Das Thujin ist gewöhnlich mit diesem Thujigenin verunreinigt und deshalb ein wiederholtes Umkrystallisiren behufs der Reindarstellung nöthig. Bei 100° C. im Vacuo getrocknet, gab Thujetin bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2829 Thujigenin gaben 0·5990 Kohlensäure und 0·0980 Wasser, was folgender Zusammensetzung entspricht:

	Berechnet.	Gefunden.
C 28 = 168	— 57·53	— 57·74
H 12 = 12	— 4·11	— 3·85
O 14 = 112	— 38·36	— 38·41
	<hr style="width: 100%;"/>	
	292	— 100·00 — 100·00

Der etwas zu hohe Kohlenstoff- und zu kleine Wasserstoffgehalt zeigt, dass Thujigenin durch eine höhere Temperatur vielleicht in einen Körper $C_{28}H_{11}O_{13}$, d. h. in Thujetinsäure überzugehen Neigung habe oder mit diesem in kleiner Menge verunreinigt sei.

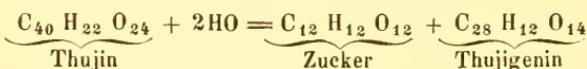
Die Entstehung des Thujigenin aus Thujin zeigte sich bei folgendem Versuche: Ein alkoholisches Decoet der *Fronde Thujae* wurde, wie oben bei Bereitung des Thujin angegeben ist, behandelt. Die durch Zersetzen des Niederschlages, den Bleizuckerlösung hervorbringt, sowie des Niederschlages, den hierauf Bleiessig erzeugt, erhaltenen Flüssigkeiten wurden im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet, bis sich Thujin und Thujetin auszuscheiden begannen. Diese kleinen Mengen wurden durch ein Filter entfernt, die Flüssigkeiten mit Salzsäure versetzt und im Wasserbade erwärmt. Sowie sich eine Trübung bemerkbar machte, wurde die Flüssigkeit von dem Wasserbade entfernt und durch Umgeben der Schale mit kaltem Wasser rasch abgekühlt. Der sich beim Auskühlen ausscheidende Körper ist Thujigenin. Nachdem er auf einem Filter gesammelt worden war, wurde er in Weingeist gelöst und durch Wasser aus dieser Lösung gefällt. Nach dem Trocknen bei 100° C. im Vacuo gab er bei der Analyse folgende Zahlen:

0·1753 Substanz gaben 0·3711 Kohlensäure und 0·0628 Wasser, oder in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
C 28 = 168	— 57·53	— 57·73
H 12 = 12	— 4·11	— 3·92
O 14 = 112	— 38·36	— 38·35
	<hr style="width: 100%;"/>	<hr style="width: 100%;"/>
	292	— 100·00 — 100·00

Auch hier ist eine kleine Beimengung von $C_{28}H_{11}O_{13}$ durch den höheren Kohlen- und geringeren Wasserstoffgehalt angezeigt. — Durch weiteres Erwärmen der Flüssigkeit, aus welcher sich Thujigenin absetzte, und Abkühlen erhält man Thujetin mit einem rothen Körper verunreinigt, der durch öfteres Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser beseitigt werden kann, wobei das Thujetin in reinem Zustande gewonnen wird.

Man sieht daraus, dass die Spaltung des Thujin unter den angegebenen Verhältnissen nach der Gleichung



vor sich geht.

Thujigenin wurde in einem Kölbchen mit Chloracetyl ($=C_4HO_2Cl$) übergossen und mit einem aufwärts gerichteten Kühlapparate so verbunden, dass das beim Erhitzen sich verflüchtigende Chlorid wieder zurückfließen musste. Nachdem bei der Siedhitze die Einwirkung eine Viertelstunde gedauert hatte, wurde das Chloracetyl abdestillirt. Thujigenin färbt sich bei der Einwirkung des Chlorids sogleich orangeroth. Der nach dem Abdestilliren des Chloracetyls bleibende Rückstand wurde mit Alkohol übergossen, worin er leicht löslich ist. Diese Lösung lässt auf Zusatz von Wasser keine Krystalle, sondern eine harzartige Masse fallen, welche zu einem Klumpen zusammengeht. Die Lösung dieses Stoffes in Alkohol bekommt sehr bald in Berührung mit Luft einen Stich ins Rothe, beim Verdunsten in einer Schale am Wasserbade bleibt ein rothgelber Rückstand, wenn man während dem Verdampfen den weggehenden Alkohol durch Wasser ersetzt. Dieser Körper ist Thujigenin, in welchem ein Äquivalent Wasserstoff durch Acetyl ($=C_4HO_2$) ersetzt ist.

Die bei 100° C. im Vacuo getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2003 lieferten 0·4198 Kohlensäure und 0·0723 Wasser, was in 100 Theilen folgender Zusammensetzung entspricht:

	Berechnet.	Gefunden.
C 32 = 192	— 57·48	— 57·15
H 14 = 14	— 4·19	— 4·01
O 16 = 128	— 38·33	— 38·84
	334	— 100·00 — 100·00

Das Thujigenin ist mit dem Aloïn aus der Barbadoës-Aloë homolog. Das bei 100° C. getrocknete Aloïn ist der Formel $C_{34}H_{18}O_{14}$ entsprechend zusammengesetzt. $C_{34}H_{18}O_{14}$ ist aber $C_{28}H_{12}O_{14} + C_6H_6$. Die Eigenschaften beider Körper scheinen ebenfalls für diese Beziehung zu sprechen.

Das Thujin unterscheidet sich von dem Datiscin aus *Datisca cannabina* (s. Stenhouse: Über Datiscin, Annalen der Chemie und Pharmacie von J. Liebig, Fr. Wöhler und H. Kopp, Bd. 98, p. 167) durch 2 Atome Kohlenstoff, die es weniger enthält als das Datiscin. $C_{42}H_{22}O_{24}$ ist Datiscin, $C_{40}H_{22}O_{24}$ ist Thujin. Das Datiscin liefert beim Spalten des Datiscin durch Säuren ebenfalls Zucker und Datiscetin = $C_{30}H_{10}O_{12}$. Das Datiscetin lässt sich ansehen als ein Thujigenin — 2HO in dem ein Äquivalent Wasserstoff durch das Radical C_2H ersetzt ist. $C_{28}H_{10}O_{12} - H + C_2H = C_{30}H_{10}O_{12}$.

Die Thujetinsäure und Quercetin scheinen gleichfalls in naher Beziehung zu stehen, denn $\underbrace{C_{24}H_9O_{11}}_{\text{Quercetin}} - H + C_4H_3O_2 = \underbrace{C_{28}H_{11}O_{13}}_{\text{Thujetinsäure}}$.

Nach dem schon beim Crocin Angeführten bilden Crocin, Aloïn, Thujin eine Gruppe von gelben Farbstoffen, deren Beziehungen zu einander nicht ohne Interesse sind. Herr Kawalier hat mit der grössten Gewissenhaftigkeit die Versuche durchgeführt, die ich hier besprochen habe.

III. Gerbsäure der grünen Theile von *Thuja occidentalis*.

Herr Kawalier hat auch die Gerbsäuren untersucht, welche in der Thuja neben Thujin und Thujigenin enthalten ist. Wenn der Niederschlag der durch Bleizuckerlösung aus dem, von Wachs und Harz getrennten, wässerigen Rückstände des weingeistigen Decoctes erhalten wird, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei erhitzt und heiss filtrirt wird, so erhält man Thujin und der Gerbsäure in Lösung. Nachdem

das Thujin auskrystallisirt hat, wird die Mutterlauge zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit einem Gemenge von wasserfreiem Alkohol und Äther ausgezogen. Nach dem Filtriren wird diese Lösung rasch im Wasserbade verdunstet und die zurückbleibende Säure zerrieben, über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht. Zerrieben stellt sie ein blassbräunlich-gelbes Pulver dar, dessen wässrige Lösung stark adstringirend schmeckt. Sie verbrennt auf dem Platinblech erhitzt, unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle, die langsam, aber ohne Asche zu hinterlassen, verbrennbar ist. Eine Eisenchloridlösung bringt anfangs eine sehr dunkel rothbraune Färbung hervor, nach langem Stehen bildet sich ein Niederschlag. Bleisalze erzeugen schön gelbe Niederschläge. Die Säure zeigt überhaupt alle Reactionen der Pinitansäure, welche Herr K a w a l i e r in den Nadeln von *Pinus sylvestris* auffand. (Sitzber. Bd. XI, p. 344: Über *Pinus sylvestris*.)

0·3914 Säure gaben 0·7688 Kohlensäure und 0·1923 Wasser, oder in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.		
C 14 =	84	—	53·84	—	53·56
H 8 =	8	—	5·12	—	5·45
O 8 =	64	—	41·04	—	40·99
	<hr/>		<hr/>		
	156	—	100·00	—	100·00

Der Niederschlag, welchen Bleiessig in der Flüssigkeit hervorbringt, welche von dem durch Bleizuckerlösung erzeugten Niederschlag abfiltrirt wurde, der Thujin und Pinitansäure enthält, enthält noch eine Portion von Pinitansäure neben etwas Thujigenin. Die Mutterlauge des Thujigenin im Vacuo verdunstet, lässt diese Säure zurück.

0·3453 Pinitansäure gaben 0·6810 Kohlensäure und 0·1727 Wasser, oder in 100 Theilen:

C	53·78
H	5·55
O	40·67
	<hr/>
	100·00

Diese bei der Darstellung von Thujin und Thujigenin gewonnenen Quantitäten von Pinitansäure benützte Herr K a w a l i e r auch zur Zersetzung durch Säuren. Es ist schon in der Untersuchung des Herrn

Kawalier über *Pinus sylvestris* (l. c.) angegeben, dass durch Salzsäure und Schwefelsäure aus der Pinitansäure ein rothes Zersetzungsproduct entstehe. Es wurde die Lösung der Pinitansäure mit Schwefelsäure und mit Salzsäure behandelt und durch Erwärmen auf dem Wasserbade in beiden Fällen dasselbe rothe Product erhalten. Das rothe Product mit Wasser auf einem Filter gewaschen, löst sich, mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, darin zum Theil auf. Ein Theil bleibt ungelöst. Der gelöste Theil scheidet sich beim Abkühlen des wässrigen Filtrates mit ziegelrother Farbe aus. Der gelöste Theil wie der ungelöst gebliebene Antheil wurden im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Der gelöste Theil ist unter I, der ungelöste Theil unter II aufgeführt.

I. Der rothbraune, unlösliche oder vielmehr schwer lösliche Theil gab folgende Zahlen bei der Analyse: 0·2886 Substanz gaben 0·6190 Kohlensäure und 0·1215 Wasser.

II. 0·2347 Substanz gaben 0·5026 Kohlensäure und 0·1008 Wasser.

Diese Zahlen geben folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
C	58·49 —	58·40 —	58·22
H	4·67 —	4·77 —	4·65
O	36·84 —	36·83 —	37·13
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100·00 —	100·00 —	100·00

Unter III ist die Analyse dieses rothen Körpers angeführt, der (l. c.) von Herrn Kawalier aus der Pinitansäure der Nadeln von *Pinus sylvestris* dargestellt worden war.

Die saure Flüssigkeit, welche von dem rothen Zersetzungsproducte abfiltrirt wurde, reducirte, nachdem die Säure und die kleinen Mengen des rothen Körpers, die darin gelöst waren, weggeschafft wurden, eine alkalische Kupfervitriollösung wie Traubenzucker. Es wurde diese Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet, wobei ein Rückstand blieb, der amorph und von bräunlich-gelber Farbe war, keinen süßsen Geschmack besass und folgende Zusammensetzung zeigte:

	Berechnet.		Gefunden.	
C	12 =	72 —	47·06 —	47·02
H	9 =	9 —	5·88 —	5·84
O	9 =	72 —	47·06 —	47·14
		<hr/>	<hr/>	<hr/>
		153 —	100·00 —	100·00

Die Zusammensetzung dieses Körpers, der ausser der Fähigkeit wie Zucker Kupferoxyd zu reduciren, keine andere Eigenschaft des Zuckers besitzt, passt ebenso zur Formel $C_{28}H_{21}O_{21}$, welche dieselben Procente verlangt, wie die Formel $C_{12}H_9O_9$; denn

	Berechnet.
C 28 = 168	— 47·06
H 21 = 21	— 5·88
O 21 = 168	— 47·06
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> 357 — 100·00

So viel ist gewiss, dass durch die Übereinstimmung der Analysen der Pinitansäure aus *Thuja occidentalis* und *Pinus sylvestris* die procentische Zusammensetzung dieser Säure festgestellt ist, eben so die des rothen Zersetzungsproductes welches durch die Einwirkung von Säuren auf die Pinitansäure entsteht. Für die Pinitansäure hatte Herr Kawalier die Formel $C_{14}H_8O_8$ aufgestellt, es liesse sich leicht durch Verdreifachen der Formel, die dann $C_{42}H_{24}O_{24}$ wird darthun, dass diese Substanz dem Thujin = $C_{40}H_{22}O_{24}$ homolog sei und folglich eine Spaltung in Zucker, und einen dem Thujetin homologen Körper erleiden müsse. Aber für die Entstehung des Zuckers liegen keine Beweise vor, und die Analysen des rothen Zersetzungsproductes stimmen nicht mit einer Formel die 30 Äquivalente Kohlenstoff enthalten müsste. Eben so liesse sich die Formel $C_{14}H_8O_8$ vervierfachen zu $C_{56}H_{32}O_{32}$. Der rothe Körper durch $C_{44}H_{21}O_{21}$ ausdrücken. Es scheint mir aber, dass alle derlei Annahmen keine nähere Berücksichtigung verdienen.

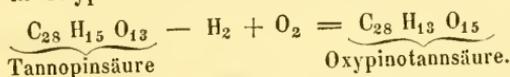
Auch die sogenannte Oxypinotansäure wurde mit Schwefelsäure behandelt, um daraus Zucker darzustellen, aber als das rothe Zersetzungsproduct entfernt war, blieb eine amorphe Substanz die C 42·60 % H_{6,80} % enthielt und mit Zucker ebenso wenig Ähnlichkeit hatte, als der oben erwähnte Körper.

Die Nadeln von *Pinus sylvestris* enthalten im Frühjahre Pinitansäure. Die Oxypinotansäure aber ist nicht stets vorhanden und es wurde aus Nadeln statt der Säure $C_{28}H_{13}O_{15}$ einmal die Säure $C_{28}H_{15}O_{13}$ erhalten.

0·3395 dieser Säure, die durch Schwefelsäure aus der wässrigen Lösung gefällt worden war, gaben bei 100° C. getrocknet, 0·7276 Kohlensäure und 0·1616 Wasser oder in 100 Theilen :

	Berechnet.	Gefunden.
C 28 = 168	— 58·54	— 58·45
H 15 = 15	— 5·22	— 5·28
O 13 = 104	— 36·24	— 36·27
	287	— 100·00

Diese Säure, welche man Tannopinsäure nennen könnte, oxydirt sich leicht, ebenso das rothe Zersetzungsproduct welches sie bei der Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure in der Wärme liefert. Besonders leicht wird eine kleine Menge Wasserstoff zu wenig bei der Analyse erhalten, wenn diese Körper Gelegenheit hatten, in warmer Lösung mit dem Sauerstoffe der Luft in Berührung zu kommen. Die Nadeln, welche Tannopinsäure enthielten, waren um Ostern vor 4 Jahren gesammelt und von Herrn K a w a l i e r untersucht worden, die Nadeln welche Oxypinotansäure enthielten dagegen um Weihnachten des Jahres 1852. Entweder erleidet also die Tannopinsäure im Verlaufe der ersten Monate des Winters eine Oxydation und geht dadurch in Oxypinotansäure über



oder die Oxypinotansäure erleidet gleich beim Beginne des Frühlings eine Reduction und geht in Tannopinsäure über den $\text{C}_{28}\text{H}_{13}\text{O}_{15} + 2\text{H} - 2\text{O} = \text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{O}_{13}$. Soviel hat sich herausgestellt, dass Pinitansäure zu beiden Zeiten vorhanden ist.

Herr K a w a l i e r hat (l. c.) in der Rinde alter Bäume, um Weihnachten gesammelt, zwei Säuren aufgefunden und sie Pinitansäure und Cortepinitansäure genannt. Er hat vor vier Jahren um Ostern die Rinde einiger jungen Bäume gesammelt und untersucht. Das Alter der Bäume mochte 20—25 Jahre betragen. Die Rinde wurde zerschnitten, mit 40° Alkohol ausgekocht, der Alkohol im Wasserbade abdestillirt, der Destillationsrückstand mit Wasser gemischt und abermals destillirt, um die letzten Mengen Alkohols zu entfernen. Der wässerige Destillationsrückstand ist braunroth, es ist darin ein klebriges Harz ausgeschieden. Das Harz wurde durch ein Filter entfernt und das Filtrat mit Bleizuckerlösung so lange versetzt, als dadurch ein Niederschlag entstand. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, mit verdünnter Essigsäure in unzureichender Menge behandelt. Die essigsäure Lösung wurde abfiltrirt, das Ungelöste wieder mit einer unzureichenden Menge verdünnter Essigsäure behandelt und

der gelöste Theil durch ein Filter getrennt. Der dritte, durch verdünnte Essigsäure erhaltene Antheil wurde ebenfalls durch ein Filter von dem ungelösten Theile des Niederschlages getrennt. Der in Essigsäure zuletzt ungelöst gebliebene Antheil des Niederschlages enthält eine Portion von Harz. Die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage abfiltrirt worden war, den Bleizuckerlösung hervorbrachte, gibt einen gelben Niederschlag mit Bleiessig. Die zwei zuerst erhaltenen Lösungen die durch Behandlung des durch Bleizucker erhaltenen Niederschlages mit Essigsäure und Wasser gewonnen worden waren, wurden als gleichartig zusammengemischt, die dritte Lösung aber für sich bei Seite gestellt. Die essigsäuren Lösungen wurden mit Bleiessig versetzt, der entstandene Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen. Die dritte essigsäure Lösung wurde für sich auf dieselbe Weise behandelt.

Die beiden Niederschläge wurden unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeiten vom Schwefelblei durch ein Filter getrennt, der Schwefelwasserstoff durch einen Kohlensäurestrom in der Wärme verjagt und die beiden Lösungen in einem Kohlensäurestrom auf die Hälfte des Volumen eingengt.

Nach 24 Stunden scheidet sich die Säure in Form von Krusten von blass bräunlicher, ins Röthliche ziehender Farbe an den Wandungen des Gefässes ab. Die Säure wurde bei 100° getrocknet. Sie stellt zerrieben ein zusammenziehend schmeckendes, röthlich-bräunliches Pulver dar, dessen wässrige Lösung sich durch Eisenchlorid dunkelgrün färbt. Diese Farbe geht beim Stehen in rothbraun über. Mit der Zeit setzt sich ein schwarzgrüner Niederschlag ab. Mit Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt, entsteht ein schön rother Niederschlag in der wässrigen Lösung, die rothe Substanz welche sich ausscheidet, lässt sich durch ein Filter entfernen. Sie hat nahezu dieselbe Zusammensetzung wie die Säure aus welcher sie entstanden ist. Nachdem durch die geeigneten Mittel die Säure, die zur Umwandlung angewendet wurde, entfernt ist und ein kleiner Rest des rothen Umwandlungsproductes durch einige Tropfen Bleiessig, das Blei durch Schwefelwasserstoff und der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen entfernt ist, hat man eine ungefärbte, klare Flüssigkeit, die sich gegen die Fehling'sche Flüssigkeit wie eine Zuckerlösung verhält.

7·2615 Gr. Säure gaben nach der Methode von Fehling 0·3948 Gr. Zucker (= $C_{12}H_{12}O_{12}$). Die Lösung liess nach dem Ver-

duften einen ungefärbten süßlich schmeckenden Rückstand, der auf dem Platinblech mit dem Geruch wie Zucker verkohlte und verbrannte.

Die Gerbsäure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·3425 gaben bei 100° C. getrocknet 0·7575 Kohlensäure und 0·1460 Wasser.

0·9075 gaben 0·0016 unverbrenlichen Rückstand nach wiederholtem Glühen und Befeuchten mit Salpetersäure. Die Säure war aus den zwei ersten Lösungen in Essigsäure dargestellt.

II. 0·3832 gaben 0·8504 Kohlensäure und 0·1637 Wasser.

0·3630 gaben 0·0005 unverbrenlichen Rückstand bei oben angegebener Behandlung. Die Säure war aus der dritten essigsauren Lösung dargestellt.

Der Niederschlag welcher aus der Flüssigkeit durch Bleiessig erhalten wurde, welche durch Bleizuckerlösung gefällt und von der Fällung abfiltrirt worden war, wurde durch Schwefelwasserstoff nachdem er mit Wasser ausgewaschen und in Wasser vertheilt war, zer setzt, die Lösung vom Schwefelblei abfiltrirt, und im Kohlensäure strome eingedampft. Der unreine, bei 100° C. klebrige Rückstand wurde in Weingeist gelöst, mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt und der Niederschlag nach dem Waschen unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Kohlensäurestrom zur Trockne verdunstet. Der Rückstand ist nicht mehr klebrig bei 100° C. und gleicht vollkommen in Eigenschaften und Reactionen der oben erhaltenen Säure, Bei der Analyse gab er auch dieselbe Zusammensetzung.

III. 0·3454 Substanz gaben 0·7581 Kohlensäure und 0·1486 Wasser.

0·3420 hinterliessen 0·0028 Asche.

Diese Analysen geben für diese von der Pinikortan- und Cortepinitansäure verschiedene Säure die man Tannecortepinsäure nennen könnte, folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C 28 = 168	— 60·65 —	60·32 —	60·59 —	60·34
H 13 = 13	— 4·69 —	4·73 —	4·74 —	4·81
O 12 = 96	— 34·66 —	34·95 —	34·67 —	34·85
	277 —	100·00 —	100·00 —	100·00

Die Ähnlichkeit der Zusammensetzung mit den Säuren in den Nadeln von *Pinus sylvestris* springt von selbst in die Augen.

Wollte man den Zucker bei der Zersetzung als wesentlich ansehen und darnach die Formel der Säure feststellen, so würde diese die Formel $C_{322}H_{152}O_{144}$ erhalten und demnach in $C_{12}H_{12}O_{12}$ und $C_{320}H_{142}O_{134}$ zerfallen. Eine derartige Auffassung wäre es wohl überflüssig weiter zu besprechen. Über die Entstehung kleiner Zuckermengen bei der Behandlung derartiger Stoffe mit Säuren in der Wärme wird ohnedies unten bei der Galläpfelsäure ausführlich die Rede sein.

IV. Verhalten der Weinsäure gegen Chloracetyl.

Ich habe Herrn Ballik veranlasst, einige Versuche über das Verhalten von den allgemein vorkommenden Säuren: Citronsäure, Äpfelsäure und Weinsäure gegen Chloracetyl anzustellen. In Betreff der Weinsäure wurden folgende Wahrnehmungen gemacht:

Wird feingepulverte, bei 100° C. getrocknete Weinsäure in einer Retorte mit einem Überschuss von Chloracetyl übergossen und die Einwirkung durch gelinde Wärme unterstützt, so entwickelt sich eine grosse Menge von Salzsäuregas. Man lässt das verflüchtigte Chloracetyl, in dem Masse als es sich condensirt, wieder auf die Weinsäure zurückfliessen. Nach einigen Stunden ist die Weinsäure gänzlich verschwunden und wird nun das Chloracetyl im Wasserbade abdestillirt, so bleibt eine wasserhelle, syrupdicke Flüssigkeit in dem Destillirgefässe zurück, die nach dem Erkalten in sternförmig gruppirten Krystallen anschießt. Durch Erwärmen im Wasserbade (bei einer Temperatur von 85° C. des Bades) schmilzt die Säure wieder. Es wurde durch die Retorte, während die Säure geschmolzen erhalten wurde, ein Strom von trockenem Kohlensäuregas geleitet. Nachdem so die Säure von Chloracetyl gereinigt und die Salzsäure vollkommen entfernt ist, erscheint sie im geschmolzenen Zustande viel dickflüssiger, sie krystallisirt beim Abkühlen momentan in schuppenförmig über einander gelagerten, rosettenförmig gruppirten Krystallen, die sich in Chloracetyl mit Leichtigkeit lösen und nach dem Verdunsten desselben sich in Nadeln ausscheiden. Lackmuspapier wird durch diese Substanz stark geröthet. Ihr Geschmack ist anfangs sauer, später deutlich bitter. Sie ist leichter in starkem Weingeiste als in Wasser löslich, Äther löst nur sehr geringe Mengen davon.

Wird die wässrige Lösung im Wasserbade verdunstet, so hinterbleibt ein syrupdicker Rückstand, welcher sehr schwierig zum Krystallisiren zu bringen ist. Die Krystalle sind Nadeln, welche an der Luft begierig Feuchtigkeit aufnehmen und zerfliessen. Beim Erhitzen über 100°C . bräunt sich die geschmolzene Substanz, gibt den Geruch nach verbranntem Papier und lässt viel Kohle, die langsam verbrennt. Barytwasser wird durch die wässrige Lösung dieser Säure nicht getrübt. Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt keine Fällung in der wässrigen Lösung hervor, beim Erhitzen bräunt sich die Flüssigkeit und setzt metallisches Silber als schwarzes Pulver ab. Concentrirte Schwefelsäure löst diese Säure ohne Schwärzung auf. Basisch essigsäures Bleioxyd fällt die wässrige Lösung der Säure in voluminösen, weissen Flocken. Mit Baryt kann die Säure in zwei verschiedenen Verhältnissen verbunden werden. Setzt man der wässrigen Lösung der Säure so lange Barytwasser zu, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, und dampft vorsichtig ein, so krystallisirt nach einiger Zeit ein Barytsalz in tafelförmigen Krystallen. Setzt man zur wässrigen Säurelösung kohlen-sauren Baryt im Überschuss, filtrirt und verdunstet die Lösung des Salzes, so bleibt eine amorphe, gummiartige Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht.

Eine Lösung der Säure in Wasser mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron neutralisirt, gibt ein in Prismen krystallisirtes Salz.

Eine Lösung der Säure in Wasser mit basisch essigsäurem Bleioxyd gefällt, gibt, wie erwähnt, einen voluminösen, weissen Niederschlag. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei durch ein Filter entfernt und das Filtrat im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand war schwierig krystallisirbar und die beim längeren Stehen über Schwefelsäure erscheinenden Krystalle zerflossen rasch an der Luft. Werden die Krystalle geschmolzen, so erstarrt die Masse beim Erkalten nicht, sondern stellt selbst nach 14 tägigem Stehen im Vacuo über Schwefelsäure noch einen farblosen, dicken Syrup dar. Das Schmelzen wurde im Wasserbade vorgenommen. Das Barytsalz der aus dem Bleisalz abgeschiedenen Säure ist amorph und zerfliesslich, das Natronsalz krystallisirt warzenförmig.

V. **Bereitung von basisch essigsauerm Bleioxyd.**

Zufällig wurde ich darauf aufmerksam, dass die Bildung des basisch essigsaueren Bleioxydes in einer Silberschale unendlich schneller vor sich gehe, als in verzinnten Metallgefäßen, gläsernen oder Porzellangefäßen. Wird Bleiglätte nach und nach in kleinen Portionen in eine Bleizuckerlösung eingetragen, die in einer Silberschale zum Sieden erhitzt ist, so löst sich das Bleioxyd beinahe augenblicklich auf und die Bereitung mehrerer Pfunde ist selbst in einer nicht sehr grossen Silberschale in Zeit von einer halben Stunde beendet.

VI. **Galläpfel-Gerbstoff.**

Die Untersuchung der Kastanienrinde führte zu Versuchen mit einem darin enthaltenen Gerbstoff, die nicht beendet werden konnten, ohne über die Natur des Galläpfelgerbstoffes zuerst im Reinen zu sein. Allen Eigenschaften nach ist der Gerbstoff aus der Rinde der Rosskastanie eine Substanz, welche dem Galläpfelgerbstoff nahesteht, die Zusammensetzung dagegen zeigte bestimmte Beziehungen zu jener der Gallussäure, nicht zu dem der Galläpfelgerbsäure, gleichviel ob man die Formel welche Liebig für das Tannin aufgestellt hat oder eine von den Formeln von Strecker als die richtige Formel des Galläpfelgerbstoffes zu Grunde legt. Es erschien nothwendig, den Galläpfelgerbstoff in Arbeit zu nehmen, um die nöthigen Aufklärungen sich zu verschaffen, deren man zur Untersuchung der verwandten Substanz aus der Rosskastanienrinde bedurfte. Herr K a w a l i e r hat die Mühe auf sich genommen, diese Versuche anzustellen und hat sie mit aller Genauigkeit und Gewissenhaftigkeit durchgeführt. Die von ihm erhaltenen Resultate werde ich hier anführen. Zuvor will ich kurz den Stand der Kenntnisse über den Galläpfelgerbstoff bezeichnen, weil sich daraus ersehen lässt, dass die von Herrn K a w a l i e r angestellten Versuche keineswegs überflüssig waren und die Versuche anderer Chemiker dadurch eine Bestätigung finden, deren Erfahrungen in neuester Zeit unverdienter Weise theils falsch beurtheilt, theils ignorirt wurden, seit durch die Arbeit des Herrn S t r e c k e r im Jahre 1854 die Kenntniss von der Natur der Gerbsäure festgestellt zu sein schien.

Was die procentische Zusammensetzung anbelangt, so fand Pelouze, der zuerst eine Analyse des Tannin ausführte, 50·2 bis 50·8% Kohlenstoff und 4·0—4·4% Wasserstoff.

Alle anderen Chemiker, die später Analysen des Tannin oder des Galläpfelgerbstoffes ausführten, fanden mehr Kohlenstoff und etwas weniger Wasserstoff, als Pelouze gefunden hatte.

Liebig . . . fand 51·5% C. und 4·1 H.

Berzelius . „ 51·5% C. und 3·8 H.

Mulden . . „ 51·5% bis 52·1% C. und 3·9% H.

van Bijlert „ 51·6% bis 52·2% C. und 3·5 bis 3·9% H.

Bis zum Jahre 1852 hatte man also alle Ursache anzunehmen, dass die Gerbsäure, welche $C_{51.5}O_{12}$ und $H_{3.7-3.8}$ enthält, rein sei.

Pelouze hatte die Formel $C_{18}H_9O_{12}$ oder $C_6H_3O_4$ aufgestellt, Liebig gab dafür die Formel $C_{18}H_8O_{12}$. Sie passte zu der Beobachtung von Pelouze, dass Gerbsäure Sauerstoff absorbirt und Kohlensäure und Gallussäure liefert, denn $C_{18}H_8O_{12} + O_8 = C_{14}H_8O_{12} + 2C_2O_4$.

Liebig fand die Galläpfelgerbsäure dreibasisch. Nachdem die Formel, welche Liebig aufgestellt hatte, fortwährend für den richtigen Ausdruck der Zusammensetzung dieses Körpers gehalten wurde, erklärte Strecker (1852), dass diese Gerbsäure ein Glucosid von der Formel $C_{40}H_{18}O_{26}$ sei.

Diese Formel verlangt 51·5% C und 3·8% Wasserstoff. Durch Aufnahme von 10 Äquivalenten Wasser sollten dann 2 Äquivalente Gallussäure und 1 Äquivalent Zucker entstehen. Demnach mussten 38·62% Zucker und 72·96% Gallussäure aus 100 Theilen Gerbsäure erhalten werden. Wetherill hatte schon viel früher angegeben, dass er durch Behandlung der Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure 87% vom Gewichte des Gerbstoffes an Gallussäure erhalten habe.

Wenn nun Gerbsäure unter günstigen Verhältnissen statt 72·96% Gallussäure 87% davon liefert, so kann natürlich die Gerbsäure nicht $C_{40}H_{18}O_{26}$ sein.

Stenhouse fand, dass Salzsäure eben so gut, als Schwefelsäure zur Zersetzung der Gerbsäure gebraucht werden könne und ich kann hinzufügen, dass sie nicht nur eben so gut dazu verwendbar ist, sondern dass es so viele Vortheile gewährt, sie anzuwenden, dass

die Anwendung der Schwefelsäure zu diesem Zwecke sogar eine Ungeschicklichkeit ist, wenn es sich um quantitative Bestimmung der Zersetzungsproducte handelt.

In demselben Jahre (1852) wie Strecker veröffentlichte W. Knop im pharmaceutischen Centralblatte den ersten Aufsatz über eine von ihm begonnene Untersuchung des Galläpfelgerbstoffes und gab die Analyse einer Substanz, die sich bei der Einwirkung des schwefligsauren Ammoniak auf Galläpfelgerbstoff bildet, die er Tanningenammsäure nannte und für welche die Formel $C_{42}H_{20}N_3O_{23}$ aufgestellt wurde.

Da diese Thatsache sich nicht mit der Formel $C_{40}H_{18}O_{26}$ zusammen reimen liess, fühlte sich Strecker bewogen, die Gerbsäurearbeit nochmals aufzunehmen. Sie erhielt jetzt die Formel $C_{54}H_{22}O_{34}$, die sich mit der Formel der Tanningenammsäure gut in Einklang bringen liess, die aber 82·5% Gallussäure bei der Zersetzung durch Säuren oder Alkalien liefern musste. Es wurden jetzt die Versuche von Wetherill der 87·4% davon erhalten hatte, nicht mehr ignorirt, da sie zur neuen Formel halbwegs passten. Die Gerbsäure zeigte jetzt auch die passende Zusammensetzung, sie gab 52·25% C und 3·71 H. Die Analysen von Bijlert, die bis 52·2% C gegeben hatten, erscheinen jetzt gleichfalls angeführt, während sie im Jahre 1852 ignorirt worden waren. Damals hatte die Gerbsäure noch die Formel $C_{40}H_{18}O_{26}$ und konnte nicht 52·2% Kohlenstoff enthalten. Die Analysen von Mulder erschienen anno 1852 mit 51·5—52·1 aufgezeichnet, anno 1854 erscheint das Mittel, mit Zuschlag von 0·1 als 51·9% C.

Im Jahre 1854 publicirte W. Knop die Fortsetzung seiner Arbeit; er zeigte, dass der Körper, den er früher Tanningenammsäure genannt hatte, das Amid der Gallussäure sei und diese daraus regenerirt werden könne, so wie dass bei der Zersetzung des Tannin durch schwefligsaures Ammoniak kein Zucker entstehe.

Strecker zersetzte durch Schwefelsäure das Tannin und bestimmte die Menge des dabei entstehenden Zuckers. Er erhielt 15 bis 22% Zucker, während seine Formel 29·1% Zucker fordert. Er fand, dass bei einer kurze Zeit dauernden Einwirkung der Säure zu wenig Zucker erhalten würde, weil die Zersetzung da eine unvollständige sei und dass bei zu lange fortgesetzter Einwirkung ebenfalls zu wenig Zucker vorfindbar sei, weil dieser dabei, selbst bei möglichst abgehaltenem Luftzutritt, in gefärbte Producte übergehe.

In einer Atmosphäre von Kohlensäure, Stickstoff oder Wasserstoff zu arbeiten, war Strecker nicht geneigt. Was wäre wohl dann der Grund gewesen, der sich hätte anführen lassen, wenn auch dann der Zuckergehalt nicht 29% betragen hätte? Zu gering wäre er auch dann für die Formel $C_{54}H_{22}O_{34}$ ausgefallen und man hätte keinen Entschuldigungsgrund angeben können. Im Jahre 1857 habe ich der k. Akademie über Versuche berichtet, welche mit Baryt und organischen Substanzen in meinem Laboratorium angestellt wurden und bemerkt (Sitzungsber. Bd. XXII, p. 558), dass Herr K a w a l i e r durch Behandlung von Tannin mit Barytlösung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas Gallussäure und ein Kohlenhydrat erhalten habe, das der Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$ entsprechend zusammengesetzt gefunden wurde.

Seit einer Reihe von Jahren waren von W. Knop die Arbeiten über Tannin fortgesetzt worden und der Schluss derselben erschien im Juni 1857. Er zeigte, dass Tannin mit schwefligsaurem Natron eingekocht, einen Rückstand gibt, welcher so viel wiegt, als die Menge des verwendeten Tannin + der Menge des schwefligsauren Natron, dass dieser Rückstand aus Ellagsäure, Gallussäure und einem Körper besteht, der durch Schwefelsäure carmoisinroth gefärbt wird, aber keinen Zucker enthält. W. Knop schliesst daraus, dass das Tannin keine Zuckerverbindung sein könne, da bis auf 5—6% Verlust, dasselbe in Gallussäure übergehe. Diese 5—6% seien aber, abgesehen von der entstehenden Ellagsäure, nicht Zucker, sondern ein Kohlenhydrat von ganz anderen Eigenschaften als der Zucker.

Wird statt schwefligsaurem Natron schwefligsaures Ammoniumoxyd zur Behandlung der Gerbsäure der Galläpfel verwendet, so entsteht statt gallussaurem Natron das Amid der Gallussäure und ein zweites Amid, das nicht wie das eben erwähnte Amid krystallisirt, sondern in der Mutterlauge zurückbleibt, entweder verbunden oder gemengt mit einem Kohlenhydrat. Auch hiebei entsteht nach W. Knop kein Zucker.

Aus diesen Versuchen von Knop ergibt sich, dass von einer Entstehung von 29% Zucker aus dem Tannin keine Rede sein könne, wenn auch statt dem Kohlenhydrate, welches neben Ellagsäure und Gallussäure aus dem Tannin bei der Einwirkung von schwefligsaurem Salz entsteht, bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure Zucker entstehen sollte. Eine solche Zuckermenge war nur dann zu

erwarten, wenn die Gallussäure die Fähigkeit haben sollte, durch Behandlung mit Säuren in Kohlensäure und Zucker unter Aufnahme von Wasser zu zerfallen. Dann war es aber sehr sonderbar, dass nur 15—22% Zucker und nicht weit mehr als 29% davon bei der Behandlung von Strecken entstanden waren.

Beinahe in allen Pflanzen, die im Verlaufe von 9 Jahren im hiesigen Laboratorium analysirt wurden, hatte sich ein oder der andere Bestandtheil gefunden, der durch Behandlung mit Säuren oder Alkali oder einem Fermente eine Spaltung erlitt und neben irgend einem anderen Producte eines lieferte, welches die Zusammensetzung und Eigenschaften des Zuckers zeigte, oder woran wenigstens die letzteren beobachtet wurden, wenn schon Mangel an Material die Analyse zur Unmöglichkeit machte, wie dieses in ein paar Fällen stattfand, das Arbutin, die Caïneasäure, Ruberythrinsäure, das Saponin, das Pinipikrin und Äsculin, so wie die Chinovagerbsäure, die Gerbsäuren, aus *Pinus sylvestris* u. s. w. mögen als Beispiele dienen.

Bei diesen Untersuchungen, wo oft aus ungemein grossen Mengen verwendeten Materiales nur sehr kleine Mengen des zu untersuchenden Stoffes erhalten wurden, machte sich das Bedürfniss immer fühlbarer, eine Methode zur Reindarstellung des Zuckers zu haben, der unter verschiedenen Verhältnissen mit anderen Stoffen gemengt erhalten wird, wenn man derlei gepaarte Verbindungen spaltet. Ich habe dieses Verfahren (in den Sitzungsber. der k. Akademie Bd. 24, p. 32) genau beschrieben. Mit Hilfe desselben musste es möglich sein, bei dem Tannin über die Bildung oder Nichtbildung des Zuckers ins Reine zu kommen. Ob aus Tannin bei Behandlung mit Säuren Zucker entstehe oder nicht, wie viel Zucker es liefere, ob die Gallussäure bei Behandlung mit Säuren Zucker gibt oder nicht, das waren Fragen, die beantwortet werden mussten. Über die Art und Weise, nicht nur das Tannin, sondern alle ähnlichen Stoffe in einer Atmosphäre von Kohlensäure mit Säuren oder in einer Atmosphäre von Wasserstoff mit Alkali zu behandeln, ist das Nothwendige von mir schon der k. Akademie früher mitgetheilt worden.

Herr Kawalier hat es übernommen, die zur Beantwortung dieser Fragen nothwendigen Versuche anzustellen und hat sie mit aller Genauigkeit und Gewissenhaftigkeit ausgeführt.

Die beiden Versuche des Herrn Kawalier, Gallussäure durch Behandlung mit Salzsäure in der Siedhitze in einer Atmosphäre von

Kohlensäuregas und mit Barytlösung bei der Siedhitze in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Zucker und Kohlensäure zu spalten, gaben ein negatives Resultat.

In beiden Fällen wurde kein Zucker erhalten und bei der Behandlung des Tannin entstehender Zucker kann daher nicht durch Zerlegung der Gallussäure in Zucker und Kohlensäure gebildet werden.

Tannin wurde hierauf in Wasser gelöst, die concentrirte Lösung mit Salzsäure versetzt, bis beiläufig der dritte Theil des gelösten Tannin ausgeschieden war. Die Flüssigkeit, welche von dem gefällten Tannin, welches zu einer gefärbten, harzartigen Masse sich zusammenballte, abgegossen wurde, versetzte man wieder mit Salzsäure, bis die Hälfte des gelösten Tannin niedergeschlagen war. Auch das jetzt sich Ausscheidende war nicht farblos. Die davon abgessene Flüssigkeit wurde vollends mit Salzsäure ausgefällt und die rein weissen Flocken als ein gereinigtes Tannin dazu verwendet, um nachzuweisen ob Traubenzucker daraus durch Einwirkung von Säuren bei erhöhter Temperatur entsteht oder nicht, und zu sehen, ob ausser Zucker und Gallussäure anderweitige Producte gebildet werden. Die in dünneren Schichten farblose, in sehr dicken Schichten blass weingelbe, wässrige Lösung des mit Salzsäure zuletzt gefällten Tannin wurde in einen Kolben mit mässig concentrirter Salzsäure gebracht, die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben und in einer Atmosphäre von Kohlensäure der Inhalt des Kolbens zum Sieden erhitzt. Die heisse farblose Lösung färbt sich beim beginnenden Kochen gelblich, die Farbe wurde aber nach vierstündigem Kochen nicht intensiver. Es schied sich nach und nach während dieser Zeit ein gelbliches Pulver ab. Die Flüssigkeit liess man in der Atmosphäre von Kohlensäure erkalten und ruhig 24 Stunden an einem kalten Orte stehen, wobei sich die Menge des gelben Pulvers noch etwas vermehrte.

Das abgeschiedene Pulver wurde nach der Methode gereinigt, die Wöhler und Merklein für die Reinigung der Ellagsäure angaben.

0·2625 gereinigte Substanz gaben, bei 150° C. (Temperatur des Ölbad) getrocknet, 0·533 Kohlensäure und 0·0535 Wasser oder in 100 Theilen:

C	55·38
H	2·26
O	42·34
	100·00

Der Absatz war also Ellagsäure. Die abfiltrirte Flüssigkeit erstarrte beim Verdunsten im Vacuo über Schwefelsäure und Kali zu Krystallen von Gallussäure, die zwischen Löschpapier gepresst und aus Wasser umkrystallisirt zur Analyse verwendet wurden.

0·289 Gallussäure gaben bei 100° C. im Vacuo 0·5213 Kohlen- säure und 0·0992 Wasser, oder in 100 Theilen:

C	49·19
H	3·81
O	47·00
	100·50

Die Krystalle sind also ziemlich reine Gallussäure.

Ein Theil der gallussäurehaltigen, von der Ellagsäure abfiltrir- ten Flüssigkeit wurde, um die Salzsäure grösstentheils wegzuschaf- fen, mit feuchtem, breiförmigem, frischbereitetem, kohlenurem Blei- oxyd behandelt und filtrirt, das Filtrat mit überschüssigem kohlen- saurem, basischem Bleioxyd und etwas basisch essigsäurem Bleioxyd versetzt. Die von dem Unlöslichen abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, vom Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat vom Schwefelwasserstoff durch Erwärmen und Durchstrei- chen von Kohlensäure befreit und mit etwas phosphorsaurem Silber- oxyd (frisch gefällt) versetzt, so lange bis die gelbe Farbe des Silber- salzes sich nicht mehr veränderte, die Flüssigkeit vom Niederschlage durch ein Filter getrennt, mit chemisch reinem, frischbereitetem Bleiweiss vermischet, nach einer halben Stunde abermals filtrirt, Spu- ren von Blei mit Schwefelwasserstoff weggeschafft und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet. Es blieb ein honigdicker, schwach gelblicher, süßschmeckender Rück- stand, der nach einigen Tagen zu einer vollkommen weissen Krystall- masse erstarrte, welche alle Eigenschaften des Traubenzuckers zeigte.

Es ergibt sich daraus, dass bei Behandlung von Tannin mit Säure in einer Atmosphäre von Kohlensäure, also bei völlig abge- haltenem (nicht bei möglichst abgehaltenem) Luftzutritt Gallussäure entsteht, Ellagsäure und Zucker in krystallisirter Gestalt. Die Ver- suche, welche Strecker anstellte, finden dadurch ihre Erledigung.

Um zu sehen, wie viel Zucker und Ellagsäure neben Gallus- säure unter den erwähnten Vorsichtsmassregeln aus dem Tannin gebildet wird, wurde von derselben Gerbsäure, die zu dem erwähn- ten qualitativen Versuche gedient hatte, ein Theil verwendet.

Die nach Entfernung der Salzsäure aus ihrer Lösung in Wasser, im Vacuo eingetrocknete Gerbsäure wurde bei 120° C. (des Ölbad) im Vacuo getrocknet und analysirt.

0·3262 Substanz gaben 0·6063 Kohlensäure und 0·110 Wasser, oder in 100 Theilen:

C	50·69
H	3·74
O	45·57
	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 100·00

Von der trockenem Säure wurden 0·9723 Gr. in einen Kolben gebracht, in Wasser gelöst, Salzsäure zugesetzt, die Luft durch Kohlensäure ersetzt und drei Stunden im Kohlensäurestrom zum Sieden erhitzt. Die schwach gelb gewordene Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten und längerem Stehen von der ausgeschiedenen Ellagsäure abfiltrirt. Die Menge der Ellagsäure betrug 0·0543 Gr. oder 5·58% vom Gewichte des Tannin. Die von der Ellagsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Bleioxyd und mit basisch essigsau-rem Bleioxyd in kleiner Menge versetzt, um die meiste Salzsäure und alle Gallussäure zu entfernen. In die abfiltrirte Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoff geleitet, das wenige Schwefelblei entfernt und der Zuckergehalt der Flüssigkeit nach der Methode von Fehling bestimmt. Die Gesamtmenge der Flüssigkeit betrug 444 CC. bis, zu welcher Menge sie durch Verdunsten im Wasserbade eingengt worden war. 120·2 CC. davon waren im Mittel erforderlich, um 5 CC. der Fehling'schen Flüssigkeit zu reduciren. Der Zuckergehalt beträgt also 9·49% vom Gewichte des Tannin. Ein Tannin also, welches den Kohlenstoffgehalt, den Pelouze darin gefunden hatte, und einen etwas geringeren Wasserstoffgehalt als ihn die Chemiker mit Ausnahme von v. Bijlert und Streckler ausgemittelt hatten enthielt, gab 5·58% Ellagsäure und 9·49% Zucker.

Es war nöthig zu sehen, ob das Tannin nicht durch andere Reinigungsprocesses von anderer Zusammensetzung erhalten werden könne, und welche Mengen von Zucker und Ellagsäure es dann neben Gallussäure liefern würde, wenn überhaupt Zucker und Ellagsäure Zersetzungs-Producte des reinen Tannin sein sollten.

Herr Kawalier behandelte gestossene türkische Galläpfel in einem Verdrängungsapparate mit Äther und Wasser. Es bildeten sich in dem untergestellten Gefässe drei Schichten, eine oberste,

gelbliche, dünnflüssige, welche viel Gallussäure enthielt, eine mittlere, syrupdicke, bräunlichgelb gefärbte Schichte, und eine unterste braun gefärbte Schichte, die bei der Behandlung mit Säuren oder beim längeren Stehen in wohlverschlossenen, vollgefüllten Flaschen viel Ellagsäure absetzte. Es musste demnach die Galläpfelgerbsäure aus der mittleren Schichte dargestellt werden. Sie wurde daher nach der Trennung von den beiden anderen Schichten mit erneutem Äther gewaschen, nach der Abscheidung des Äthers mit Wasser gemischt und im Wasserbade erwärmt um den Äther ganz wegzuschaffen, Hieranf wurde die mit Wasser verdünnte Lösung mit wässriger Bleizuckerlösung gefällt.

Der gelblichweisse Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen, vom Filter genommen und in einer Mischung von 50 CC. concentrirter Essigsäure auf 200 CC. Wasser durch Umrühren vertheilt. (Die Menge des Niederschlages füllte einen Trichter von 8 Zoll Durchmesser an der Öffnung.) Das Gelöste wurde, von dem ungelösten Theile durch ein Filter getrennt und das Ungelöste mit Wasser gewaschen. Die Lösung war blassgelb gefärbt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung von 100CC.Essigsäure und 200CC. Wasser behandelt, wodurch wieder eine Lösung entstand, die abfiltrirt wurde und ein Rückstand blieb, der nach dem Waschen mit Wasser mit einem Gemisch von 150 CC. Essigsäure und 150 CC. Wasser behandelt wurde. Der dabei ungelöst gebliebene Antheil wurde von der Lösung getrennt, mit Wasser gewaschen und mit einem Gemisch von 200 CC. Essigsäure und 100 CC. Wasser behandelt. Der Rückstand, der hierbei blieb, wurde mit 200 CC. Essigsäure zusammengebracht. Der Rückstand, welcher sich jetzt in 200 CC. Essigsäure vollkommen gelöst haben würde, wurde mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die fünf Lösungen wurden jede für sich mit Bleiessig gefällt, die Niederschläge mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nur die erste essigsäure Lösung war gelblich gefärbt, alle anderen vier Lösungen waren farblos. Die sechs durch Schwefelwasserstoff zerlegten Portionen des Bleisalzes wurden, nach Austreiben des Schwefelwasserstoffes durch Kohlensäure in der Wärme, über Schwefelsäure ins Vacuum gebracht und verdunstet. Die erste Flüssigkeit liess dabei fast reine Gallussäure, die zweite Flüssigkeit liess ein Gemisch von Gallussäure und Gerbsäure, in dem Rückstande der

Verdunstung der dritten Flüssigkeit waren nur Spuren von Gallussäure neben der Gerbsäure enthalten. Die Flüssigkeiten 4 und 5 trockneten zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse ein, die nach und nach undurchsichtig wurde, vollkommen weiss, und leicht zu einem weissen Pulver zerreiblich war.

Die Flüssigkeit aus dem 6. Bleisalztheile, der bei der oben angegebenen Behandlung mit Essigsäure als ungelöst zurückgeblieben war, hatte eine gelbliche Farbe, im Vacuo beim Verdunsten schied sich daraus etwas Ellagsäure ab. Diese wurde abfiltrirt und das Filtrat weiter im Vacuo verdunstet.

Die aus der 4. Portion des Bleisalzes erhaltene Gerbsäure bei 100° C. im Vacuo getrocknet gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·4801 Gerbsäure gaben 0·8945 Kohlensäure und 0·1670 Wasser, d. i. in 100 Theilen:

C	50·81
H	3·86
O	45·33
	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/>
	100·00

Von dieser Gerbsäure gaben 2·1616 Gr. mit Salzsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure zersetzt 0·03 Ellagsäure. Die ganze Flüssigkeitsmenge war = 409 CC. Davon waren 108 CC. im Durchschnitte erforderlich auf 5 CC. der Fehling'schen Flüssigkeit. Somit gaben 100 Theile dieser Gerbsäure 1·38 Ellagsäure und 4·38 Zucker. Von derselben Gerbsäure aus der 4. Portion, welche zu diesen Versuchen gedient hatte, wurde eine hinreichende Menge zu Pulver zerrieben, mit Äther übergossen, der Äther nach einiger Zeit entfernt und durch eine neue Portion Äther ersetzt. Die beiden ersten Äthermengen wurden, als etwas gefärbt, beseitigt. Der Rückstand löste sich in einer hinreichenden Menge Äther bis auf einen unwägbaren Rest auf. Diese Lösung wurde mit Wasser vermischt, der Äther abdestillirt und der Rückstand im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet.

0·3433 von dieser Gerbsäure gaben 0·6509 Kohlensäure und 0·1162 Wasser oder in 100 Theilen:

C =	51·71
H =	3·76
O =	44·53
	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/>
	100·00

0·343 Gr. dieser Säure mit Salzsäure zersetzt gaben 0·0025 Ellagsäure. Von den 65 CC. Flüssigkeit waren 13·4 nothwendig auf 1 CC. der Fehling'sehen Flüssigkeit. Dieses entspricht 0·73% Ellagsäure und 7·07% Zucker.

Die Gerbsäure aus dem 6. Antheile des Bleisalzes wurde ebenfalls analysirt.

0·3858 Gr. davon gaben 0·7385 Kohlensäure und 0·1245 Wasser oder in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

C =	52·21
H =	3·59
O =	44·20
	100·00

0·275 Gr. davon mit Salzsäure zerlegt gaben 0·020 Ellagsäure und 187 CC. Flüssigkeit, von der 68—69 CC. auf 1 CC. der Fehling'sehen Flüssigkeit verbraucht wurden. Diese Portion lieferte also 7·27% Ellagsäure und 4·96% Zucker.

Die 5. Portion der Gerbsäure wurde nicht weiter beachtet, da sich kein Unterschied von der 4. Portion bemerken liess.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Gerbsäure, wie man sie durch Ausziehen der Galläpfel mit Wasser und Äther erhält, ein Gemenge ist, das durch Fällung der mittleren Schichte der gerbsauren Lösung mit Bleizuckerlösung und fractionirtes Lösen in Essigsäure und Wasser zuerst die Verbindung des Bleioxydes mit Gallussäure in Lösung übergeht, während die letzten Antheile des Bleisalzes Ellagsäure enthalten, die sich aus der nach dem Zersetzen des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Lösung beim Verdunsten im Vacuo ausscheidet. Es geht ferner aus dem Verhalten der mittleren Portion gegen Äther hervor, dass auch diese Portion noch ein Gemenge sei, wovon ein kleinerer Theil sich viel leichter in Äther löst. Die oberste Schichte der Flüssigkeit, welche bei der Extraction der Galläpfel erhalten wird, enthält die Hauptmenge der Gallussäure, die unterste gibt die meiste Ellagsäure.

Es ergibt sich ferner, dass zwischen der Menge der Ellagsäure und des Zuckers, welche bei der Behandlung mit Salzsäure bei Luftabschluss entstehen, kein bestimmtes Verhältniss nachweisbar ist. Die Gerbsäure, welche dem Anseheine nach am reinsten war, gab nur 0·73% Ellagsäure und 7·07% Zucker. Diese Säure enthielt 51·7% Kohlenstoff. Die Säure, welche den Kohlenstoffgehalt hatte, wie ihn

Strecker 1854 fand, gab dagegen 7·27% Ellagsäure und 4·96% Zucker. Die Substanz, welche man Galläpfelgerbstoff oder Tannin nennt, ist somit, abgesehen von einer Verunreinigung mit Gallussäure, ein Gemisch von wenigstens zwei Körpern. Die Ellagsäure ist nicht fertig gebildet der Gerbsäure beigemischt, sie scheidet sich aus der heissen Lösung der Gerbsäure in Salzsäure nach und nach aus und ist in dieser Flüssigkeit beinahe ganz unlöslich. Die Ellagsäure entsteht nicht aus der Gallussäure, denn reine Gallussäure lässt sich mit Salzsäure bei Abschluss der Luft ohne Veränderung oder Bildung von Ellagsäure 4 Stunden lang kochen. Es ist somit eine Verbindung in dem sogenannten Tannin enthalten, welche bei der Behandlung mit Salzsäure entweder unter Wasseraufnahme oder Austritt von den Elementen des Wassers in Ellagsäure übergeht. Die zweite Verbindung, die im Tannin enthalten ist, gibt die Gallussäure. Ob dabei Zucker entsteht aus dieser Verbindung, ist aus den angegebenen Versuchen nicht mit Gewissheit zu ersehen. Der Zucker könnte durch Umwandlung eines dritten Körpers entstehen, welcher in dem Tannin mit den beiden Substanzen gemengt sein könnte, wovon die eine in Gallussäure, die zweite in Ellagsäure bei der Behandlung mit Säuren übergeht. Gewiss ist es nach diesen Versuchen, dass W. Knop Recht hat, wenn er behauptet, das Tannin sei kein Glucosid. Die Mengen Zucker, die entstehen, sind bei Weitem zu gering, als dass sie eine solche Anschauungsweise zuließen, wie auch Knop im Stande war, bis auf 5—6% Verlust die Gerbsäure in Gallussäure überzuführen. Knop erhielt dabei einen Farbstoff von der Formel $C_x H_x O_x$, während Herr Kawalier bei der Behandlung mit Säuren Traubenzucker, bei der Behandlung mit Alkali unter Ausschluss der Luft ein Kohlehydrat von der Formel $C_{12} H_{11} O_{11}$ erhielt, das kein Zucker war und sich nicht in Zucker umwandeln lässt. Es müssten noch weitere Versuche angestellt werden, um über die Gerbsäure ins Reine zu kommen. Ich werde sie nebst einigen anderen Arbeiten in einigen Tagen mittheilen.

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: 1858

Band/Volume: [29](#)

Autor(en)/Author(s): Rochleder Friedrich

Artikel/Article: [Sitzung vom 11.3.1858. Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Prag 3-39](#)