

lussäure über. Die Ursache, daß die angeführte Zersetzungsweise durch eine einfache Formel nicht darstellbar ist, daß es also nur höchst selten gelingt, die Gallussäure grade auf in Kohlensäure und Pyrogallussäure zerfallen zu machen, beruht, wie man leicht bemerkt, auf der weiteren oder gleichzeitigen Zersetzung, welche die Pyrogallussäure durch die Einwirkung der Wärme erfährt. In demselben Grade, als die Zersetzung der Gerbsäure oder Gallussäure vorwärts schreitet, ändert sich, wie sich von selbst versteht, die Natur des in der Retorte bleibenden Rückstandes. Im Anfang ist er bei der Gallussäure braun, aber im Wasser noch löslich, später besteht er aus einem Gemenge von einem löslichen und unlöslichen schwarzbraunen Körper, zu Ende der Zersetzung ist er im Wasser vollkommen unlöslich, er ist in diesem Zustande in Metagallussäure übergegangen.

Aus dem Vorhergegangenen ergibt sich unzweifelhaft, daß Gallussäure, Gerbsäure und Pyrogallussäure in einer innigen Beziehung zu einander stehen. Die drei Substanzen besitzen auf Eisensalze eine wenig abweichende Reaction, in welcher Form aber die Kohlensäure und Pyrogallussäure in der Gallussäure und Gerbsäure vorhanden sind, darüber müssen weitere Untersuchungen Aufklärung verschaffen.

### Galläpfel. — Galläpfeltinktur. — Ellagallussäure.

Durch den Stich eines Insektes (*Cynips Gallae tinctoriae Olivieri*) entstehen auf den Blättern aller Eichenarten die sogenannten Galläpfel. Das Weibchen dieses Insektes durchbohrt mit dem Legestachel die Rinde des Blattstiels und legt seine Eier hinein, um welche sich bald ein Auswuchs bildet, der sie vollkommen einschließt. Die besten Galläpfel liefert die *Quercus infectoria Oliv.*, welche in Kleinasien in bergigen Gegenden häufig vorkommt. Sie enthalten 30—50 p. c. im Wasser lösliche Materie, deren Hauptmasse aus Gerbsäure besteht.

Unter Galläpfeltinktur versteht man den wässerigen oder geistigen Auszug der Galläpfel, welcher stets gefärbt, je nach seiner längeren oder kürzeren Berührung mit der Luft oder nach längerem Stehen der wässerigen Auflösung bei Abschlufs der Luft, wechselnde Mengen von Gerbsäure und Gallussäure enthält. Dieser Auszug dient als Reagens auf Metallsalze und auf organische Basen; mit vielen der ersteren giebt er gefärbte, mit den andern farblose Niederschläge.

Manganoxidul-, Eisenoxidul-, Zinkoxid-, Cadmiumoxid-Salze werden von Galläpfelinfusion nicht gefällt, die Salze des Eisenoxids werden dunkelviolett-schwarz, des Zinnoxids gelblich, des Nickeloxids gelbgrünlich, Kobaltoxid weißgelblich, Ceriumoxid gelblich, Kupferoxid grau, Titansäure roth, Telluroxid gelblich, Antimonoxid weiß, Chromoxid braun, Tantaloxid rothgelb, Molybdänoxid braun, Bleioxid weiß, Uranoxid rothbraun, Wismuthoxid röthlich, Silberoxid schmutziggelb, Platinoxid dunkelgrün, Goldoxid braun, Osmiumoxid violett gefallt.

Frischbereitete Galläpfelinfusion schlägt Cinchonin-, Chinin-, Brucin-, Strychnin-, Codein-, Narcotin- und Morphin-Salze weiß nieder, diese Niederschläge sind löslich in Essigsäure.

Es ist schon früher erwähnt worden, daß die wässrige Galläpfelinfusion, in verschlossenen oder der Luft ausgesetzten Gefäßen aufbewahrt, nach und nach ihre Fähigkeit, die thierische Gallerte zu fällen, verliert, und daß bei diesem Zeitpunkte die Flüssigkeit eine reichliche Menge Gallussäure enthält; sie setzt sich in concentrirten Lösungen kristallinisch ab und ist stets mit einem grauen Pulver gemengt, von dem man sie durch siedendes Wasser befreien kann.

Chevreul beobachtete, daß das ebenerwähnte graue Pulver sich in Alkalien löst und daraus durch Säuren wieder gefällt wird, er gab ihm den Namen *Acide ellagique*, den wir mit *Ellagallussäure* wiedergeben.

*Braconnot* zeigte später, daß sich diese Materie in größerer Menge bildet, wenn man gepulverte Galläpfel schwach befeuchtet in gelinder Wärme erhält, wobei man deutlich eine Reaction wie bei der geistigen Gährung wahrnimmt. Wird der Brei mit heissem Wasser ausgezogen und durch Leinwand ausgepreßt, so fließt eine trübe Flüssigkeit ab. Die trübende Materie ist Ellagallussäure; man löst in Kalilauge auf, filtrirt und läßt die klare kaum alkalisch reagirende Flüssigkeit an der Luft verdampfen, wo sich eine kalihaltige Verbindung in perlmutterglänzenden Schuppen abscheidet, welche nicht in reinem Wasser, aber in überschüssigem kaustischem Kali löslich sind. Aus diesen Kristallen erhält man durch Behandlung mit einer Säure, welche das Kali auszieht, reine Ellagallussäure; sie stellt ein bräunlichweißes geschmackloses Pulver dar, welches das Lackmus nicht röthet und die Kohlensäure aus kohlensauen Alkalien nicht austreibt; sie löst sich nicht in Ammoniak, verbindet sich aber damit zu einem unauflöselichen Pulver; mit Kalkwasser digerirt entzieht sie diesem den Kalk. Ueber ihre chemische Natur weiß man, wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, sehr wenig. Nach der Untersuchung von *Pelouze* besitzt diese Säure dieselbe Zusammensetzung wie die getrocknete Gallussäure,  $C_7H_6O_5$ , sie verliert bei  $100 - 120^\circ$  1 At. Wasser und wird zu  $C_7H_4O_5$ . Von der Materie, welche von *Robiquet* durch Behandlung der Gallussäure mittelst concentrirter Schwefelsäure dargestellt wurde und die eine vollkommen gleiche Zusammensetzung besitzt, unterscheidet sie sich wesentlich durch ihre Farbe und durch die Unlöslichkeit ihrer Verbindung mit Kali. Trocken erhitzt liefert die Ellagallussäure einen grünlichgelben Dampf, der sich zu grünlichgelben durchsichtigen Nadeln verdichtet. Diese Kristalle hinterlassen durch partielle Zersetzung bei neuer Sublimation Kohle, sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure und sind daraus fällbar durch Wasser, sie lösen sich in Alkalien und werden durch Säuren daraus wieder gefällt, sie sind nicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Mit Salpetersäure gelinde erwärmt löst sich die Ellagallussäure mit blutrother Farbe; damit anhaltend erhitzt wird sie vollkommen zerstört und man erhält Oxalsäure.

Durch theilweise Auflösung der (unreinen?) Ellagallussäure in Alkohol (au moyen du digesteur destillatoire) zerlegte sie *Chevreul* in Gallussäure, einen gelben und rothen Farbstoff, eine stickstoffhaltige Materie und 1,14 p. c. Kalk und Eisen. *Grischon* fand die Ellagallussäure in der Tormentillwurzel.

*Verbindungen von unbekannter Zusammensetzung, welche der Gerbsäure in ihrem Verhalten ähnlich sind.*

Die *Chinarinden*, das im Handel vorkommende *Catechu* und sogenannte *Kinogummi*, die Rinden der *Tannen* und *Fichten* und viele andere Pflanzenstoffe enthalten mit der Gerbsäure verwandte Substanzen, insofern sie einen rein zusammenziehenden Geschmack und die Fähigkeit besitzen, sich mit thierischer Haut zu verbinden und Leimlösung in dicken Flocken zu fällen; sie unterscheiden sich aber von der eigentlichen Gerbsäure durch die größere Löslichkeit ihrer Verbindungen mit Mineralsäuren und durch ihre Eigenschaft, Eisenoxidsalze nicht violett-schwarz, sondern tief dunkelgrün zu färben oder grau zu fällen, daher der Name *eisengrünender* und *eisengraufällender Gerbstoff*, mit dem man alle diese Substanzen zusammen bezeichnet hat. Gerbsäure, welche *Eisenoxidsalze violett-schwarz* färbt und fällt, ist in den folgenden in der Medicin gebräuchlichen Pflanzen enthalten: *Iris Pseud-Acorus*, *Sanguisorba officinalis*, Trauben-Kerne (von *Vitis vinifera*) *Rhusarten*, *Polygonum Bistorta*, *Arbutus Uva ursi*, *Myrobalani*, *Saxifraga crassifolia*, *Spiraea Filipendula*, *Lythrum Salicaria*, *Punica Granatum*, *Potentilla*-, *Geum*- und *Fragaria*-Arten, *Rosa*, *Thea*, *Nymphaea*, *Paeonia*, *Geranium sanguineum*, *Ervum Lens*, *Cynomorium coccineum*, *Alnus glutinosa*, besonders *Quercus*-Arten (*Galläpfel*), *Poterium Sanguisorba*. Der wässerige Auszug der folgenden

Pflanzen färbt *Eisenoxydsalze grün*: *Salvia*, *Veronica*, *Succisa pratensis*, *Asperula odorata*, *Alchemilla*, *Pulmonaria*, *Symphitum off.*, *Anagallis*, *Vinca minor*, ächte *Chinarinden*, *Kino*, *Kaffee*, *Ulmus campestris*, *Sanicula europaea*, *Drosera rotundifolia*, *Rumex*-Arten, *Aesculus Hippocastanum*, *Vaccinium Vitis idaea*, *Cinnamomum*, *Rhabarber*, *Rhododendron*, *Ledum palustre*, *Pyrola*, *Alcornoque (cort.)*, *Agrimonia Eupatoria*, *Spiraea Aruncus* und *Ulmaria*, *Pyrus Malus (cort.)*, *Tormentilla*, *Tiliae (flores)*, *Delphinium Consolida (flores)*, *Aconitum*, *Pulsatilla*, *Clematis*, viele *Lippenblumen*, als: *Ocymum*, *Prunella*, *Melissa*, *Thymus*, *Scutellaria*, *Ajuga*, *Teucrium*, *Origanum*, *Hyssopus*, *Mentha*, *Lamium*, *Glechoma*, *Stachys*, *Ballota*, *Betonica*, *Marrubium u. a.*; *Euphrasia*, *Barbarea*, *Sisymbrium*, *Geranium robertianum*, *Althaea off.*, *Catechu*, *Kino*, *Cortex adstringens brasiliensis*, und mehrere andere *Leguminosen*, als: *Ononis*, *Genista*, *Colutea u. s. w.*; *Hypericum perforatum*, *Serratula tinctoria*, und mehrere Pflanzen mit zusammengesetzten Blumen, wie *Eupatorium cannabinum*, *Tussilago*, *Tanacetum*, *Artemisia*, *Erigeron*, *Conyza squarrosa*, *Inula*, *Solidago Virgaurea*, *Arnica*, *Achillea*, *Hieracium*, *Lactuca*, *Lapsana*, *Betula alba*, *Populus*; mehrere *Farrenkräuter*, als: *Polypodium*, *Aspidium*, *Adiantum*. Die folgenden enthalten *eisengrau fällende Gerbsäure*: *Verbera off.*, *Ratanhia*, *Artemisia vulg.* und *Absinthium*, *Bellis*, *Matricaria*, *Calendula*, *Urtica dioica*. — Ob jedoch alle hier genannte Pflanzen, welche auf angezeigte Art reagiren, wirklich Gerbstoff enthalten, müssen weitere Versuche entscheiden.

Auf die verschiedenen Reactionen der adstringirenden Pflanzenauszüge gegen *Eisenoxydsalze* war man schon frühe aufmerksam, und hielt diejenigen, welche eine andere Reaction gaben, unter sich verschieden. Mit diesen verschiedenen Eigenschaften des unreinen Gerbstoffs ist auch in der Regel ein etwas abweichender Geschmack verbunden. So schmeckt der Gerbstoff der Eiche stark und sehr widerlich zusammenziehend; der sogenannte eisengrünende der China, des *Catechu's u. s. w.* minder unangenehm, mehr rein herb (übrigens auch nach den Pflanzen abweichend), und der eisengraufällende der *Ratanhia* am mindesten widerlich herb, zugleich bitter. Ferner lehrte die Erfahrung, das Pflanzen, welche eisensbläuenden Gerbstoff enthalten, anders wirken als solche, die eisengrünenden enthalten. *Galläpfel*, *Eichenrinde* wirken heftiger und werden viel weniger leicht ertragen als *Catechu*, *Kino*; noch milder ist *Ratanhia*, die am leichtesten vertragen wird. Man schloß darum auch aus diesem verschiedenen Verhalten auf verschiedene Arten von Gerbstoff. — Indessen lehrten Erfahrungen von *Geiger*, das wenigstens die Reaction auf *Eisenoxydsalze* nichts entscheide, indem auf Zusatz von Säuren eisensbläuender gleichsam in eisengrünenden umgewandelt wird, (*Gallustinktur*, in Verbindung mit *Weinsäure u. s. w.*, schlägt *Eisenoxydsalze grün* nieder) und umgekehrt eisengrün- und eisengrau-fällender Gerbstoff durch Abstumpfung der Säuren in eisensbläuenden umgewandelt wird (*Catechu*-, *Kino*-, *China*-, *Weidenrinde*-, *Ratanhia*-Auszug u. s. w., die mit *Eisenoxydsalzen* grüne Verbindungen gebildet haben, verwandeln die grüne Farbe unter starker Verdunklung in blau um, durch Zusatz von kohlen-saurem Kalk-haltigen Pumpwasser; sehr geringe Mengen Kalkwasser, *Kali*, *Ammoniak u. s. w.* bewirken dasselbe. Digerirt man die Auszüge mit *Eisenfeile*, so fällen sie, wie schon *Wattl* beobachtete, sämmtlich die *Eisenoxydsalze* blauschwarz.) Es schien, das die grüne (und graue) Reaction des Gerbstoffs wenigstens großentheils von der Gegenwart freier Säure abhängt, und das aller Gerbstoff im reinsten Zustande identisch sey, und es erklärte sich hiernach auch das Vorkommen (sogenannter) verschiedener Arten in derselben Pflanze, z. B. in der Wurzel von *Potentilla argentea* und *anserina* ist eisensbläuender, in dem Kraut eisengrünender, eben so in den Blättern von *Alnus glutinosa* der bläuende, in der Rinde der grüne gefunden worden. Auch kann wohl in denselben Pflanzentheilen einmal eisengrünender, ein andermal eisensbläuender Gerbstoff gefunden werden, und die (zum Theil) verschiedene medicinische Wirksamkeit Gerbstoff-haltiger Pflanzen möchte wohl mit von der größern oder

geringern Reichhaltigkeit derselben an Gerbestoff oder von andern Theilen abzuleiten seyn; da auch Pflanzen, welche denselben (eisenbläuenden u. s. w.) Gerbestoff enthalten, oft sehr verschieden wirken (*Quercus*, *Geum urbaunum* u. s. w. — Vergl. hierüber *Geiger's* Erfahrungen im Magazin für Pharmacie Bd. 25. Heft 1 u. 3.). *Berzelius* zeigte später, dafs die grüne Farbe, welche der schwarzblaue Niederschlag von gerbestoffhaltigem Eisenoxid aus Gallustinktur auf Zusatz von Weinsteinssäure annimmt, von gelbem weinsteinsäuren Eisenoxid herrührt, und er konnte die grüne Farbe des Chinagerbestoff-Eisenoxids nicht in blau umändern (vergl. hierüber Magazin für Pharm. Bd. 31. S. 262.).

### Catechu.

Unter dem Namen *Catechu* kommt im Handel das wässerige trockne Extract der *Acacia sive Mimosa Catechu* (*Willden.*) in braunen viereckigen Stücken vor, welche einen stark zusammenziehenden, bittern, hintennach schwach süßlichen Geschmack besitzen. Dieses Extract enthält eine beträchtliche Menge mit kaltem Wasser ausziehbarer Gerbsäure, sehr wenig in ihren Eigenschaften von der aus den Galläpfeln abweichend. Man erhält sie nach *Berzelius* rein, wenn ein concentrirter kalter Auszug mit Schwefelsäure gefällt, der erhaltene Brei mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, zwischen Papier gepreßt und alsdann noch feucht in heissem Wasser gelöst wird. Digerirt man nun die Flüssigkeit mit feingeriebenem kohlen-sauren Bleioxid, bis kein Aufbrausen mehr entsteht und Barytsalze davon nicht mehr gefällt werden, so ist die aufgelöste Gerbsäure rein. Durch Abdampfen der kaum gelblich gefärbten Flüssigkeit im leeren Raume erhält man eine durchsichtige, zusammenziehende, nicht kristallinische Masse, welche im Wasser und Alkohol leichtlöslich ist und im Uebrigen die Eigenschaften der Eichengerbsäure besitzt. An der Luft färbt sich die wässerige Lösung roth, schneller beim Erhitzen derselben; sie verliert beim Abdampfen an der Luft, indem die Farbe zunimmt, ihre Wiederauflöslichkeit im Wasser. Trocken erhitzt wird sie zersetzt, ohne dafs man übrigens hierbei ähnliche Produkte wie bei der Eichengerbsäure wahrgenommen hat. Ihr Verhalten in der Hitze so wie gegen Alkalien und Säuren bedarf einer genaueren Untersuchung.

### Catechin.

Der in kaltem Wasser unlösliche Theil des Catechu enthält eine eigenthümliche Materie, das *Catechin* (Tanningensäure, Catechusäure), welche die Fähigkeit besitzt, mit Bleioxid eine Verbindung einzugehen. Sie ist von *Büchner* entdeckt worden. Sie läßt sich leicht durch heifses Wasser oder warmen Alkohol aus dem Rückstand ausziehen. Dieser Auszug ist stets gefärbt und kann von den färbenden Theilen leicht durch Behandlung der kochenden Flüssigkeit mit essigsäurem Bleioxid befreit werden. Man setzt so lange von diesem Salze zu, bis die Flüssigkeit fast wasserhell erscheint, scheidet alsdann durch Zusatz von schwefelsäurem Natron das in der Flüssigkeit enthaltene Blei ab und läßt nach Absonderung des Niederschlags die klare Flüssigkeit erkalten, wo nach mehreren Stunden das *Catechin* kristallisirt (*Winkler*). Man kann es zur weiteren Reinigung in kochendem Wasser lösen, die Auflösung durch basisch essigsäures Bleioxid vollkommen fällen und aus dem Niederschlag durch Vertheilung desselben in warmem Wasser und Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoffsäure das *Catechin* abscheiden; durch das gebildete Schwefelblei wird es vollkommen entfärbt. Das zum Filtriren dienende Papier muß durch Salzsäure vollkommen ausgewaschen werden, indem sich durch Berührung mit Kalk, Eisen oder einer Base das Catechin bei Zutritt der Luft färbt.

Das Catechin stellt ein äusserst feines, aus kleinen seidenglänzenden Nadeln bestehendes weißes Pulver dar, welches bei gelinder Erwärmung zu einer öartigen Flüssigkeit schmilzt und bei höherer Temperatur leicht braun gefärbt und zerlegt wird. Bis zum Braunwerden erhitzt soll es

nach *Büchner* in Gerbsäure verwandelt werden. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer (nach *Büchner* in 16000 Theilen), in heissem sehr leicht löslich. Die gesättigte warme Lösung gerinnt beim Erkalten zu einem dicken Kristallbrei. Es löst sich in 2—3 Th. heissem und in 6 Th. kaltem Alkohol, in 7—8 Th. kochendem und 120 Th. kaltem Aether. Die wässrige Lösung besitzt eine schwach saure Reaction auf Lackmus; sie zerlegt nicht die kohlen sauren Alkalien und geht in trockenem Zustande eine Verbindung ein mit Ammoniakgas, welches im leeren Raume sich wieder davon trennt (*Svanberg*). Bleibt die Auflösung in kaltem Wasser mehrere Wochen an der Luft sich selbst überlassen, so trocknet sie bei dem Abdampfen in der Wärme zu einer rothen gesprungenen Masse ein, die sich mit Leichtigkeit wieder im Wasser löst. *Eisenoxidsalze* werden durch die Auflösung des Catechins intensiv grün gefärbt, essigsäures Bleioxid und Sublimatlösung werden davon gefällt, bei Zusatz von Ammoniak schlägt das Catechin das salpetersaure Silberoxid schwarz metallisch nieder; Kalkwasser wird davon nicht getrübt, es hebt seine alkalischen Eigenschaften nicht auf (*Büchner*); nach *Svanberg* schlägt es den essigsäuren Kalk nieder. Leim- und Stärkelösung, Chinin-, Morphinsalze und Brechweinstein werden davon nicht gefällt. Nach der Analyse von *Svanberg*, welche der Bestätigung bedarf, enthält das Catechin in 100 Theilen 62,53 Kohlenstoff, 4,72 Wasserstoff, 32,75 Sauerstoff, wonach er die Formel  $C_{13}H_{12}O_6$  berechnet; nach der letzteren würde es 62,94 Kohlenstoff, 4,11 Wasserstoff, 32,95 Sauerstoff enthalten.

Durch Behandlung mit reinen oder kohlen sauren Alkalien färbt sich das Catechin bei Gegenwart von Luft unter Sauerstoffabsorption, es entstehen bei Anwendungen der ersteren schwarze, bei dem kohlen sauren Kali rothe Lösungen. Es sind dies nach *Svanberg* Verbindungen des Alkali's mit neuen durch die Zersetzung des Catechins gebildeten Säuren; die eine nennt er *Japonsäure*, die andere *Rubinsäure*.

Die Japonsäure erhält man nach *Svanberg*, wenn man Catechin in überschüssiger Kalilauge auflöst, die Auflösung an der Luft mehrere Tage in gelinder Wärme stehen läßt, sodann mit Essigsäure übersättigt und zur Trockne abdampft. Der trockne Rückstand enthält saures japonsäures Kali, von schwarzer Farbe und essigsäures Kali, welches letztere durch Waschen mit Weingeist entfernt wird. Das in Alkohol unlösliche saure japonsäure Kali löst man in heissem Wasser und fällt die Japonsäure aus dieser Lösung durch Zusatz von Salzsäure.

In trockenem Zustande stellt die Japonsäure ein schwarzes Pulver dar, frisch niedergeschlagen und feucht löst sie sich in heissem Wasser und setzt sich daraus in schwarzen Körnern nach dem Erkalten wieder ab; sie löst sich in Alkalien, ohne damit kristallisirbare Salze zu bilden. Die Salze der Erden und schweren Metalloxide werden von japonsäuren Alkalien gefällt. Nach der Analyse von *Svanberg* wird die Zusammensetzung der Japonsäure durch die Formel  $C_{12}H_8O_4 + aq$ , die ihrer unlöslichen sauren Silberverbindung durch die Formel  $C_{24}H_{16}O_8 + AgO$  ausgedrückt; hiernach würden 2 At. Säure 2 At. Wasser verlieren, indem sie sich mit einem Atom Silberoxid verbinden.

Durch Anwendung von kohlen saurem Kali erhält man aus dem Catechin die *Rubinsäure* auf einem dem so eben beschriebenen ganz gleichen Wege. Von ihren Eigenschaften ist nichts bekannt; sie bildet ein saures im Weingeist unlösliches Kalisalz von rother Farbe, welches Erd- und Metallsalze roth niederschlägt. Die Zusammensetzung der freien Säure, deren Eigenschaften mit denen der Japonsäure bis auf die Farbe übereinstimmen, ist die nemliche wie die der Japonsäure; der Analyse der Silberoxidverbindung nach ist ihre Formel im wasserfreien Zustande  $C_{18}H_{12}O_9$ . Die Bildung dieser Produkte ist bis jetzt unerklärt.

Nach einer Angabe von *Pelouze* zieht Aether aus dem trocknen Catechu eine Gerbsäure aus, die nach der Formel  $C_{18}H_{18}O_8$  zusammengesetzt ist. Es bleibt einer näheren Untersuchung vorbehalten, zu entscheiden, ob diese Materie identisch mit dem Catechin ist, von dem sie in Hinsicht auf die Zusammensetzung abweicht.