

Pectin-
säure.

Mit Alkalien behandelt geht das Pectin in Pectinsäure über, die durch Säuren als Gallerte ausgefällt wird und nach dem Trocknen eine farblose, holzige, in Wasser unlösliche Masse darstellt.

Wird das Pectin längere Zeit mit Säuren oder Alkalien gekocht, so geht es in die in Wasser lösliche Metapectinsäure, $C_8H_{10}O_7$, über, die sauer schmeckt und aus alkalischen Kupferoxydaufösungen Kupferoxydul reducirt. Durch fortgesetzte Behandlung mit ätzenden Alkalien zerfällt sie in Ameisensäure und Protocatechusäure: $C_8H_{10}O_7 = C H_2 O_2 + C_7 H_6 O_4 + H_2 O$.

Parapectin, Metapectin, Pectosinsäure hat man verschiedene Modificationen der oben namentlich aufgeführten Stoffe genannt, sie sind aber sehr unvollkommen charakterisirt.

Die Zusammensetzung aller Pectinstoffe ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, oder besser, es ist wahrscheinlich, dass die analysirten Stoffe Gemenge verschiedener Verbindungen waren.

Zweite Gruppe.

G l u c o s i d e.

Allgemeiner
Charakter.

Allgemeiner Charakter. Glucoside nennt man eine Gruppe organischer, im Pflanzenreiche sehr verbreiteter Verbindungen, deren gemeinsames Band die Eigenschaft ist, durch die Einwirkung von Säuren, von Alkalien, oder von Fermenten, gewöhnlich unter Aufnahme von Wasser, sich in Zucker und andere Stoffe zu spalten. Der bei diesen Spaltungen auftretende Zucker ist häufig Traubenzucker, zuweilen aber zeigt er ein abweichendes Verhalten gegen polarisirtes Licht und besitzt auch ein vom Traubenzucker verschiedenes Reduktionsvermögen für alkalische Kupferoxydlösungen. Die bei der Spaltung der Glucoside neben Zucker sich bildenden Verbindungen sind sehr verschiedener Natur, zuweilen sind es Säuren, zuweilen indifferenten, krystallisirten, oder harzartige Stoffe, meist aber gehören sie zu den aromatischen Verbindungen, zu welchen demnach die Glucoside in sehr naher Beziehung stehen.

Die Glucoside sind zum Theil stickstofffreie, zum Theil stickstoffhaltige Verbindungen, deren Constitution noch nicht genügend erforscht ist, um sie ins System einreihen zu können; rationelle Formeln fehlen daher durchaus. Einige davon sind jedenfalls zusammengesetzte Aetherarten unbekannter mehratomiger Alkohole und analog den Verbindungen, welche man durch Behandlung von Mannit, Erythrit und gewissen

Zuckerarten mit organischen Säuren in höherer Temperatur in zugeschmolzenen Röhren auf synthetischem Wege dargestellt hat. Von den eigentlichen in der Natur vorkommenden Glucosiden ist aber bisher noch kein einziges künstlich dargestellt.

Die hierher gehörigen Stoffe sind sehr zahlreich und vermehren sich noch fortwährend, wir werden daher nur die wichtigeren derselben näher ins Auge fassen.

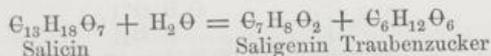
S a l i c i n.



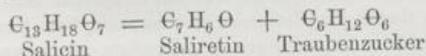
Das Salicin, welches sich in der Rinde und den Blättern der meisten Weiden (*Salix*-Arten), in einigen Pappelarten, in den Blütenknospen der *Spiraea ulmaria* und anderen Spiräen und vielleicht auch im Bibergeil (*Castoreum*) findet, stellt kleine, farblose, glänzende Prismen von intensiv bitterem Geschmacke dar, die bei 120° C. schmelzen, in höherer Temperatur sich zersetzen, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Auch in Alkohol ist das Salicin löslich, nicht aber in Aether. Seine wässrige Lösung lenkt die Polarisationssebene nach links ab.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Salicin mit charakteristisch purpurrother Farbe gelöst.

Unter der Einwirkung des in den Mandeln enthaltenen Fermentes und des Speichelfermentes spaltet es sich in Saligenin und in Traubenzucker:



Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, namentlich mit Schwefelsäure, spaltet es sich in Saliretin und Zucker:



Durch verdünnte Salpetersäure wird das Salicin in Helicin (vgl. w. u.) übergeführt. Mit Salpetersäure von verschiedener Stärke behandelt und gekocht, bilden sich Nitrosalicylsäure, die damit isomere Anilotsäure: $C_7H_5NO_5$, endlich Trinitrophenol.

Durch schmelzendes Kali wird das Salicin unter Wasserstoffentwicklung in oxalsaures und salicylsaures Kali verwandelt, bei der Destillation über gebrannten Kalk liefert es Phenol und salicylige Säure; chromsaures Kali und Schwefelsäure damit destillirt, geben salicylige Säure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Aus allen diesen Reactionen ergiebt sich ein inniger Zusammenhang des Salicins mit den aromatischen Verbindungen.

Darstellung. Man erhält das Salicin aus den Weidenrinden, indem man dieselben mit Wasser auskocht, die wässrige Lösung unter Zusatz von

Salicin.

Das Salicin spaltet sich durch Fermente in Saligenin und Traubenzucker

durch verdünnte Schwefelsäure in Saliretin und Zucker

und giebt mit verdünnter Salpetersäure Helicin.

Darstellung.

Bleioxydhydrat concentrirt, aus dem Filtrat das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und zur Krystallisation verdunstet. Auch aus Populin kann es dargestellt werden.

Das Salicin wird im Grossen fabrikmässig dargestellt, da es in der Medicin als fiebertreibendes Mittel, als Surrogat für Chinin angewendet wird.

Saligenin.

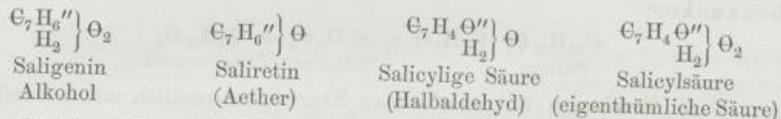
Saligenin: $C_7H_8O_2$. Dieser Körper ist eines der Spaltungsproducte des Salicins bei der Einwirkung von Fermenten. Man versetzt eine wässrige Salicinlösung mit etwas Emulsin, oder Mandelmilch, welche dieses Ferment enthält, oder auch wohl mit Speichel und lässt bei 20 bis 30° C. diese Fermente 10 bis 12 Stunden lang einwirken. Man schüttelt hierauf die Flüssigkeit, die Saligenin und Zucker enthält, mit Aether, der das Saligenin aufnimmt und beim Verdunsten dasselbe in glänzenden rhombischen Krystallblättern zurücklässt.

Die Krystalle des Saligenins sind in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmelzbar. Die Lösung des Saligenins färbt sich mit Eisenchlorid tief blau.

Wird das Saligenin über 100° C. erhitzt, so wird es unter Bildung von salicyliger Säure und Saliretin zersetzt. Durch Behandlung mit verdünnten Säuren wird es ebenfalls in Saliretin verwandelt. Durch Oxydationsmittel, namentlich durch Chromsäure und Platinmohr geht es in salicylige Säure und Salicylsäure über. Durch concentrirte Salpetersäure wird es in Trinitrophenol übergeführt.

Das Saligenin kann als der Alkohol der Salicylsäure angesehen werden.

Seinem Verhalten nach könnte man das Saligenin als einen zweiatomigen Alkohol betrachten, dessen Aether oder Anhydrid das Saliretin, dessen Halbaldehyd die salicylige Säure, dessen eigenthümliche Säure endlich die Salicylsäure wäre:



Für diese Stellung des Saligenins im System spricht sein Verhalten, namentlich auch, dass es durch Oxydationsmittel in salicylige Säure und Salicylsäure übergeht, während die Salicylsäure in salicylige Säure und diese durch Wasserstoff *in statu nascendi* (Behandlung mit Natriumamalgam) in Saligenin zurückverwandelt werden kann, allein es fehlen entscheidende Belege für die Uebertragbarkeit der Atomgruppe C_7H_6'' , mit anderen Worten für die Berechtigung der Annahme eines solchen Radicals.

Saliretin.

Saliretin: C_7H_6O . Dieser, durch Wasserverlust aus dem Saligenin sich bildende Körper wird bei der Behandlung des Salicins mit Schwefelsäure als directes Spaltungsproduct desselben erhalten. Es ist eine amorphe, harzartige, leicht gelb werdende Masse, die unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol ist. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Trinitrophenol, bei der trocknen Destillation liefert es unter anderen Producten Phenol.

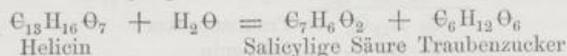
Helicin.

Helicin: $C_{13}H_{16}O_7$. Dieser Körper entsteht durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Salicin. Er krystallisirt in weissen Nadeln,

schmeckt etwas bitter, ist in kochendem Wasser und in Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether, schmilzt bei 175° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur.

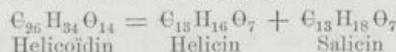
Das Helicin ist selbst wieder ein Glucosid und zwar das Glucosid der salicyligen Säure.

Durch Emulsin und durch verdünnte Säuren und Alkalien spaltet es sich nämlich in salicylige Säure und Traubenzucker:



Durch Bierhefe zerfällt das Helicin in salicylige Säure, Kohlensäure und Alkohol, welche letztere Producte natürlich aus dem Zucker stammen.

Helicoïdin: $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{14}$. Bei der Behandlung des Salicins mit sehr verdünnter Salpetersäure entsteht zuweilen statt des Helicins eine andere Verbindung, das Helicoïdin, farblose Krystallnadeln, die bei ihrer Spaltung durch Fermente und Säuren in Zucker, salicylige Säure und Saligenin oder Saliretin zerfallen. Man kann daher diesen Körper als eine Verbindung von Salicin mit Helicin betrachten:



Salicin, Saligenin und Helicin liefern mit Chlor mehrere Substitutionsderivate, welche besonders dadurch interessant erscheinen, dass sie, insofern ihre Muttersubstanzen spaltungsfähig sind, durch Fermente oder verdünnte Säuren in ganz analoger Weise gespalten werden. So liefert Chlorsalicin Zucker und Chlorsaligenin oder Chlorsaliretin, Chlorhelicin, Zucker und chlor-salicylige Säure.

Das Helicin ist selbst wieder ein Glucosid,

es spaltet sich in salicylige Säure und Zucker.

Helicoïdin

ist eine Verbindung von Salicin und Helicin.

Substitutionsderivate des Salicins.

P o p u l i n.

Syn. Benzosalicin.



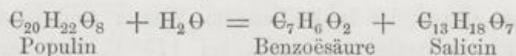
Das Populin findet sich in der Rinde und in den Blättern der Espe, *Populus tremula*, neben Salicin. Es bleibt bei der Darstellung des Letzteren in der Mutterlauge und lässt sich daraus durch kohlensaures Kali ausfällen. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt.

Es stellt ein zartes, weisses, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver dar, welches einen kratzend süssen Geschmack besitzt, in Wasser schwer, aber in Alkohol und Säuren leicht löslich und ist aus der Lösung in Säuren durch Alkalien gefällt wird. Bei 100° C. verliert es sein Krystallwasser, schmilzt bei 180° C. und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich wie Salicin purpurroth.

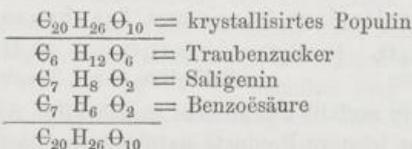
Das Populin enthält die Elemente des Salicins und der Benzoësäure minus 1 Mol. Wasser.

In der That verwandelt es sich mit Barytwasser gekocht in Salicin und Benzoësäure:

Populin kann als eine Verbindung von Benzoësäure, Saligenin u. Zucker angesehen werden.



Mit verdünnten Säuren behandelt, zerlegt es sich in Benzoësäure, Saliretin und Traubenzucker. Man kann es daher im krystallisirten Zustande als eine Verbindung von Benzoësäure, Saligenin und Zucker betrachten:



Benzohelicin

Behandelt man das Populin mit Salpetersäure, so geht es in eine dem Helicin analoge Verbindung, das Benzohelicin: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8$, über, die sich auch dem Helicin ähnlich verhält und in kurzen Prismen krystallisirt.

spaltet sich in Benzoësäure, salicylige Säure und Zucker.

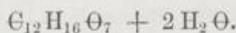
So wie das Helicin sich in salicylige Säure und Zucker spaltet, so spaltet sich das Benzohelicin in Benzoësäure, salicylige Säure und Zucker:



Durch Kochen mit Bittererde geht das Benzohelicin in Helicin und Benzoësäure über.

Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure entsteht aus dem Populin salicylige Säure, beim Kochen mit Salpetersäure liefert es Trinitrophenol und Oxalsäure.

A r b u t i n.



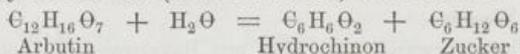
Arbutin

Dieses Glucosid ist in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*) und im Kraute des Wintergrüns (*Pyrola umbellata*) enthalten und wird aus ersteren durch Auskochen mit Wasser, Fällen des Filtrats mit Bleiessig und Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff von Blei befreiten Lösung gewonnen.

Es stellt weisse, seideglänzende, in kochendem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln dar, die einen bitteren Geschmack besitzen. Sie enthalten $\frac{1}{2}$ oder 2 Mol. Krystallwasser, das sie beim Erhitzen auf 100°C . verlieren. Ihre Lösung reducirt alkalische Kupferoxydlösungen nicht.

spaltet sich durch Fermente und Säuren in Hydrochinon und Zucker.

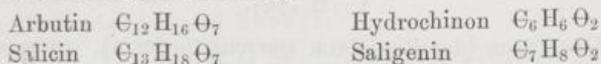
Sehr merkwürdig ist die Spaltung des Arbutins durch Emulsin und verdünnte Säuren. Unter der Einwirkung dieser Agentien zerfällt es nämlich in Hydrochinon (s. dieses S. 452) und Zucker:



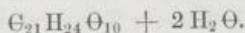
Durch Behandlung des Arbutins mit starker Salpetersäure und Alko-

hol erhält man Dinitroarbutin: $C_{12}H_{14}(N\Theta_2)_2\Theta_7$, welches bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Dinitrohydrochinon: $C_6H_4(N\Theta_2)_2\Theta_2$ und Zucker sich spaltet.

Arbutin und Hydrochinon erscheinen ihrer Zusammensetzung nach dem Salicin und Saligenin homolog:



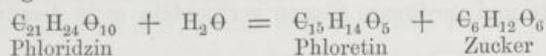
P h l o r i d z i n.



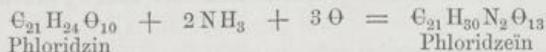
Dieses Glucosid kommt in der Wurzelrinde der Aepfel-, Kirsch- und anderer Obstbäume vor und wird daraus durch Auskochen der Rinde mit Wasser, Umkrystallisiren und Entfärbung der sich ausscheidenden Krystalle mit Thierkohle gewonnen.

Das Phloridzin stellt weisse, seidenglänzende Nadeln dar, die einen bitteren, hinterher süsslichen Geschmack besitzen. Es ist in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen verliert es zuerst sein Krystallwasser und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit einigen Metalloxyden, wie Silberoxyd und Bleioxyd, verbindet es sich.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Phloretin und Zucker zerlegt:

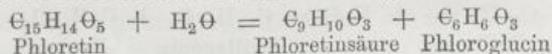


Unter der Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft verwandelt sich eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von Phloridzin derart, dass die anfänglich farblose Lösung eine intensiv purpurothe Färbung annimmt. In der Lösung ist ein stickstoffhaltiger amorpher Körper, das Phloridzeïn: $C_{21}H_{30}N_2\Theta_{13}$, enthalten, der durch Säuren aus der Lösung mit rother Farbe gefällt wird und in Ammoniak mit blauer Farbe löslich ist. Durch Reductionsmittel wird er entfärbt, färbt sich aber bei Zutritt von Sauerstoff sogleich wieder roth. Diese Verbindung verhält sich gewissen Chromogenen sehr ähnlich. Die Bildung des Phloridzeïns versinnlicht nachstehende Formelgleichung:



Phloretin: $C_{15}H_{14}\Theta_6$. Dieses Spaltungsproduct des Phloridzins stellt weisse krystallinische Blättchen dar, die in Wasser und Aether schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich sind.

Wird es mit Barythydrat oder einer anderen starken Base gekocht, so zerfällt es in Phloretinsäure und Phloroglucin:



Phloridzin

zerfällt mit Säuren in Phloretin u. Zucker,

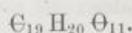
geht durch Sauerstoff bei Gegenwart von Ammoniak in Phloridzeïn über.

Phloretin

spaltet sich durch starke Alkalien unter Wasseraufnahme in Phloretinsäure und Phloroglucin.

Brom giebt damit gebromte Substitutionsderivate: Tri- und Tetra-bromphloretin.

Q u e r c i t r i n .



Quercitrin Aus Quercitron (der Rinde von *Quercus tinctoria*), einem aus Nordamerika eingeführten gelben Färbestoff, dargestelltes Glucosid.

Das Quercitrin stellt kleine gelbe Krystalle dar, die in Wasser und Aether wenig, in Alkohol dagegen leicht löslich sind. Es schmilzt bei 180° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur.

spaltet sich
mit Säuren
in Quercetin
und
Zucker.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich unter Wasseraufnahme in Quercetin und Zucker:



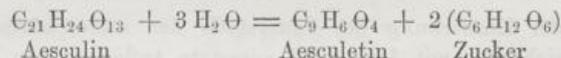
Das Quercetin: $C_{13}H_{10}O_6$, stellt mikroskopische, in Alkohol leicht lösliche Nadeln dar. Behandelt man es mit schmelzendem Aetzkali, so liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure.

Von weiteren stickstofffreien Glucosiden erwähnen wir nachstehende:

Aesculin.

Aesculin: $C_{21}H_{24}O_{13}$, in der Rinde der Rosskastanie enthalten, stellt farblose, in kochendem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln dar. Wässrige Lösungen zeigen die Erscheinung der Fluorescenz in ausgezeichnetem Grade.

Fermente und verdünnte Säuren verwandeln es in Aesculetin und Zucker:

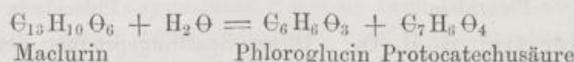


Aesculetin.

Das Aesculetin: $C_9H_6O_4$, stellt weisse, in den Lösungsverhältnissen dem Aesculin gleichende Krystallblättchen dar. Seine Lösungen fluoresciren und reduciren Kupferoxydsalze.

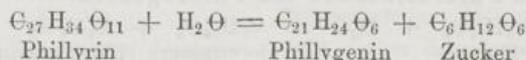
Maclurin.

Maclurin: $C_{13}H_{10}O_6$, ist in dem sogenannten Gelbholze (von *Maclura tinctoria*) enthalten und stellt ein gelbliches, krystallinisches, in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Pulver dar. Bei der trockenen Destillation liefert es Brenzcatechin. Eisenoxydsalze färbt es schwarzblau. Beim Schmelzen mit Aetzkali spaltet es sich in Phloroglucin und Protocatechusäure:

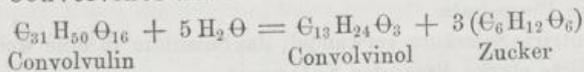


Phillyrin.

Phillyrin: $C_{27}H_{34}O_{11}$. Findet sich in der Rinde von *Phillyria latifolia*. In heissem Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Durch Fermente und verdünnte Säuren spaltet es sich in Phillygenin und Zucker:



Convolvulin: $C_{31}H_{50}O_{16}$, ein in der Jalappenwurzel (*Convolvulus Schiedeanus*) enthaltenes Glucosid, durch Weingeist daraus extrahirbar, stellt ein gelbliches, bei 150° schmelzendes, bei höherer Temperatur sich zersetzendes, in Wasser und Aether wenig lösliches, in Alkohol leicht lösliches Harz dar. Durch Fermente und verdünnte Säuren spaltet es sich in Convolvulinol und Zucker:



Convolvulinol giebt mit Alkalien behandelt, die einbasische krystallisirbare Convolvulinolsäure, welche mit Salpetersäure oxydirt, die mit Sebacinsäure isomere, vielleicht damit identische Ipomsäure liefert (vgl. S. 349). Ein dem Convolvulin homologes Glucosid ist das

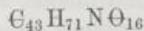
Jalappin: $C_{34}H_{56}O_{16}$, im Rhizom von *Convolvulus Orizabensis* enthalten und sich beim Kochen mit Säuren in Jalappinol und Zucker spaltend.

Zu den stickstofffreien Glucosiden zählen endlich:

Cyclamin, aus *Cyclamen europaeum*, $C_{20}H_{34}O_{20}$, Daphnin, $C_{31}H_{54}O_{19}$, aus *Daphne Mezereum* und *D. alpina*; Ononin, in der Wurzel von *Ononis spinosa*, Glycyrrhizin in dem Süßholz; Saponin in der Seifenwurzel; Helleborin und Helleborein, in der schwarzen und grünen Niesswurzel und Digitalin, der wirksame Bestandtheil von *Digitalis purpurea*, ein heftiges Gift. Digitalin nach verschiedenen Methoden bereitet, zeigt abweichende Eigenschaften, scheint völlig rein überhaupt noch nicht erhalten zu sein, gehört aber jedenfalls zu den Glucosiden.

Stickstoffhaltige Glucoside.

Solanin.



Ist ein in vielen Solanumarten, z. B. den Beeren von *Solanum nigrum* und *Dulcamara*, sowie in den Keimen der Kartoffeln enthaltenes, wie obige Formel lehrt, stickstoffhaltiges Glucosid. Man erhält es am Einfachsten aus den Kartoffelkeimen, indem man dieselben mit verdünnter Salzsäure auszieht, das Solanin aus der Lösung durch Ammoniak fällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Farblose, mikroskopische Krystallnadeln von bitterem und zugleich kratzendem Geschmack, bei $235^{\circ}C$. erst schmelzend. Das Solanin ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich, es ist giftig.

Das Solanin zerlegt sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme in Solanidin und Zucker nach der Gleichung:

Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Amygdalin in analoger Weise.

Wird das Amygdalin mit Alkalien gekocht, so entweicht sämmtlicher Stickstoff in der Form von Ammoniak und es bildet sich Amygdalinsäure, die mit der Basis verbunden bleibt.

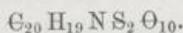
Verwandelt sich mit Alkalien gekocht in Amygdalinsäure,

Die Amygdalinsäure: $C_{20}H_{26}O_{12}$, ist eine nicht krystallisirbare, zerfliessliche, saure Masse, die Silberoxydsalze reducirt und mit Basen nicht krystallisirbare Salze bildet.

durch Salzsäure in Mandelsäure.

Kocht man das Amygdalin mit Salzsäure, so erhält man unter gleichzeitiger Bildung von Salmiak und brauner Huminkörper, die durch Aether aus diesem Gemenge ausziehbar Mandelsäure (Phenylglycolsäure): $C_8H_8O_3$ (vgl. S. 531).

Myronsäure.

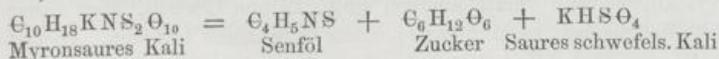


Dieses merkwürdige Glucosid ist in den schwarzen Senfsamen enthalten und zwar an Kali gebunden. Man erhält es daraus, indem man dieselben mit Weingeist zum Sieden erhitzt, dann mit Wasser extrahirt, den Auszug unter Zusatz von kohlen saurem Baryt eindampft und den Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt; die weingeistige Lösung zur Krystallisation gebracht, liefert das myronsaure Kali: $C_{10}H_{18}KN S_2O_{10}$, in kleinen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die in Wasser sehr leicht, schwierig in Alkohol und gar nicht in Aether löslich sind.

Myronsäure.

Aus dem Kalisalz durch Weinsäure abgeschieden, zersetzt sich die Myronsäure sehr leicht, sie ist im freien Zustande wenig gekannt.

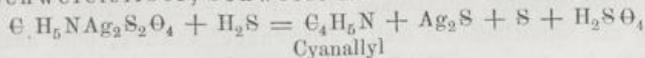
Die wässrige Lösung des myronsauren Kalis mit Myrosin oder einem wässrigen Auszug der weissen Senfsamen zusammengebracht, entwickelt sofort ätherisches Senföl. Das myronsaure Kali spaltet sich daher in Senföl, Traubenzucker und saures schwefelsaures Kali:



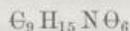
Es sind demnach in dem myronsauren Kali diese drei Atomgruppen ihren Elementen nach enthalten und in der That lassen sie sich, entweder wie bei der Gährung alle drei von einander trennen, oder es bleiben noch zwei vereinigt.

Barytwasser z. B. fällt aus dem myronsauren Kali einen Theil der Schwefelsäure, ohne dass Senföl entsteht; dieses bleibt mit dem Zucker verbunden in Lösung. Versetzt man dagegen eine Auflösung von myronsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen Niederschlag: $C_4H_5N Ag_2S_2O_4 = C_4H_5NS + Ag_2S_2O_4$, welcher demnach Senföl und schwefelsaures Silber enthält, während Zucker in Lösung bleibt. Dieser Niederschlag entwickelt in der That schon bei geringem Erwärmen Senföl.

Behandelt man ihn mit Schwefelwasserstoff, so zerfällt er in Allylcyanür, Schwefelsilber, Schwefel und freie Schwefelsäure:



Chitin.



Chitin.

Dieser merkwürdige Stoff bildet das Skelett und den Panzer der Gliederthiere (*Articulaten*). Er findet sich in den Flügeldecken der Käfer, in den Panzern der Crustaceen, in den Bedeckungen der Spinnen, bildet aber nicht bloss das äussere Gerüste, sondern dringt auch in die inneren Organe, in die Tracheen, in den Darmcanal und daher geschieht es, dass durch die Reindarstellung dieses Stoffes nicht selten die Form der Thiere, oder einzelne Organe derselben ganz gut erhalten bleiben.

Das Chitin ist ein weisser, amorpher, zuweilen durchscheinender Körper, welcher in der Regel die Form des Gewebes zeigt, aus welchem er dargestellt wurde. Das Chitin ist unlöslich in Wasser, Essigsäure, Alkalien, in Aether, Weingeist und verdünnten Mineralsäuren. Längere Zeit mit Schwefelsäure gekocht, liefert es Ammoniak und Traubenzucker; da es wahrscheinlich ist, dass das Ammoniak dabei nur als secundäres Zersetzungsproduct eines stickstoffhaltigen Körpers auftritt, so muss das Chitin zu den Glucosiden gezählt werden.

Am besten stellt man das Chitin aus den Flügeldecken der Maikäfer dar, indem man dieselben successive mit Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Kalilauge erschöpft.

Gerbstoffe. (Gerbsäuren.)

Allgemeiner
Charakter.

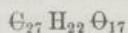
Allgemeiner Charakter. Unter der Bezeichnung Gerbstoffe oder Gerbsäuren begreift man eine Anzahl stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Körper, die fest und zwar theils krystallisirt und theils amorph sind, keinen Geruch, aber einen eigenthümlich herben zusammenziehenden Geschmack besitzen. Dieselben sind in Wasser und Alkohol löslich, ebenso zuweilen in Aether, ihre Lösungen reagiren sauer und geben mit den meisten Metalloxyden Niederschläge. Die Gerbsäuren zeigen demnach den Charakter schwacher Säuren. Leimlösung wird durch die Auflösungen der Gerbstoffe ebenfalls gefällt, mit thierischer Haut (leimgebenden Geweben) gehen sie unlösliche Verbindungen ein, in welchen die Neigung der Häute zur Fäulniss vollständig aufgehoben ist (Lederfabrikation). Die Gerbstoffe sind nichtflüchtig und geben beim Erhitzen, indem sie sich zersetzen, sogenannte Pyrosäuren, d. h. auf dem Wege der trocknen Destillation gewonnene einfachere Verbindungen von saurem Charakter. Eisenoxydsalze färben sie schwarz oder grün. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien liefern viele davon Zucker, daneben aber entweder Säuren, oder amorphe braune Substanzen (Phlobaphene), welche bei der Behandlung mit schmelzendem Kali Protocatechusäure, oder auch wohl Portocatechusäure und Phloroglucin geben.

Die Gerbstoffe gehören zu den im Pflanzenreiche verbreitetsten Stoffen. Sie finden sich fast in allen Pflanzen und allen Organen derselben. Eine künstliche Darstellung derselben ist noch nicht bekannt. Wegen ihrer adstringirenden, die Contractilität der Gewebe erhöhenden und daher die Se- und Excretionen mässigen Wirkung finden sie als Arzneimittel mehrfache Anwendung. Ihre wichtigste Anwendung ist aber ihre technische zur Lederfabrikation (Gerberei), zum Schönen der Weine und zur Bereitung der Dinte.

Die wichtigste Gerbsäure ist die

Galläpfelgerbsäure.

Syn. Tannin.



Die Galläpfelgerbsäure stellt eine farblose, bis schwach gelbliche, zu einem feinen Pulver zerreibliche amorphe Masse dar, welche einen stark adstringirenden, aber nicht bitteren Geschmack besitzt. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie löslich, weniger in wasserhaltigem Aether. Auf Zusatz von Wasser theilt sich die ätherische Lösung in drei Schichten, die obere ist Aether, welcher wenig Gerbsäure aufgelöst enthält, die mittlere eine Auflösung von Gerbsäure in Aether, die untere eine syrupdicke wässrige Auflösung von Gerbsäure mit wenig Aether. Mit Eisenoxydsalzen giebt die Gerbsäure einen schwarzblauen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd, auch bei sehr beträchtlicher Verdünnung der Eisenauflösung noch eine violette Färbung. Auf diesem Verhalten der Gerbsäure beruht einerseits die Bereitung der Dinte, andererseits eine empfindliche Reaction auf Eisenoxydsalze. Die Gerbsäure fällt ferner Brechweinstein, beinahe alle Alkaloide, Albuminate und Leim.

Kochsalz, essigsäures Kali und andere Alkalisalze, sowie auch starke Säuren fällen die Gerbsäure aus ihren Auflösungen. Am vollständigsten wird sie übrigens daraus durch Hineinhängen eines Stückchens Haut oder Blase entfernt, die sich damit gerben, d. h. es aufnehmen.

Beim Erhitzen schmilzt die Gerbsäure und zersetzt sich bei 210° bis 215° C. in Pyrogallussäure, Kohlensäure und Melangallussäure, welche Letztere in der Retorte zurückbleibt. Bei Luftabschluss hält sich eine wässrige Lösung der Gerbsäure unverändert, bei Luftzutritt dagegen schimmelt sie, nimmt aus der Luft Sauerstoff auf, giebt Kohlensäure ab und zerfällt in Gallussäure und Zucker. Diese Zerlegung erfolgt unter der Einwirkung eines in den Galläpfeln enthaltenen Ferments und wird daher durch Zusatz von Galläpfeln beschleunigt, aber auch Bierhefe, Emulsin, Albuminate bewirken sie, zerlegen aber gleichzeitig den gebildeten Zucker.

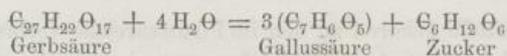
Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Gerbsäure unter Wasseraufnahme in Gallussäure und Zucker zerlegt:

v. Gorup-Besanez, Organische Chemie.

Eigen-
schaften.

Giebt bei der
trocknen
Destillation
Pyrogallus-
säure,

und zer-
fällt durch
Fermente
und ver-
dünnte
Säuren in
Gallussäure
und Zucker.



Concentrirte Schwefelsäure löst die Gerbsäure unter Bräunung. Durch Chlor und activen Sauerstoff wird sie ebenfalls sehr rasch unter Bräunung zersetzt. Ihre Lösung in Alkalien absorbirt aus der Luft Sauerstoff begierig und zersetzt sich. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht Gallussäure.

Die Gerbsäure scheint dreibasisch zu sein. Ihre Salze sind meist schwer löslich, amorph und verändern sich in Lösung und im feuchten Zustande an der Luft sehr rasch.

Vorkommen. Die Galläpfelgerbsäure findet sich besonders reichlich in den Galläpfeln und zwar in den gewöhnlichen und den chinesischen, — in allen Theilen von *Quercus infectoria*, im Sumach (*Rhus coriaria*) und wie es scheint auch im grünen Thee. Die Galläpfel sind bekanntlich pathologische Producte. Die besten: die asiatischen, entstehen auf jungen Zweigen von *Quercus infectoria* durch den Stich der

Fig. 17.



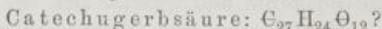
Darstellung.

Gallwespe, wobei diese die Rinde durchbohrt und ihre Eier darunter legt. Durch die Verwundung erfolgt Anschwellung, die sich allmählich zu den Galläpfeln ausbildet, in welchen sich die Eier der Wespe entwickeln und zum Wurme ausgebildet daraus hervorkriechen, um sich später zum Insecte zu metamorphosiren. Die chinesischen Galläpfel sollen durch den Stich einer Aphis auf eine Sumachart entstehen.

Darstellung. Man erhält die Gerbsäure aus den Galläpfeln, indem man dieselben gepulvert in einen sogenannten Verdrängungsapparat: ein schmales, an einem Ende verschliessbares Gefäß, Fig. 17, bringt und gewöhnlichen wasserhaltigen Aether langsam durchfliessen lässt. Mit dem überschüssigen Aether fließt eine dicke

gelbe Flüssigkeit ab, die eine concentrirte Lösung von Gerbsäure in ätherhaltigem Wasser ist. Aus dieser Flüssigkeit wird die Säure durch Abdampfen gewonnen.

Weitere wenig studirte Gerbsäuren sind:



Catechugerbsäure.

Im Catechu, einem aus Ostindien stammenden, aus *Mimosa Catechu* gewonnenen Extracte enthalten.

Die Eigenschaften der Catechugerbsäure sind denen der Gallusgerbsäure vielfach ähnlich, sie fällt aber Eisensalze schmutzig grün und giebt keine Gallussäure.

Catechusäuren.

Catechusäuren. Die verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten von Catechu enthalten ausser Catechugerbsäure noch eine nicht zu den Gerbsäuren gehörige Säure, die

Catechusäure.

Catechusäure (Catechin): $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Kleine, seideglänzende Nadeln, löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, bei 217°C . schmelzend und stärker erhitzt sich unter Bildung von Brenzcatechin und anderen Producten zersetzend. Die wässerigen Lösungen der Catechusäure nehmen

beim Kochen
Lösungen
edle Metalle
lösungen
säure u.
lange erhitzen
Man
die Gerbsäure

Ist die
braunes
aus Drey
Die

Ist i
und wir
gerbsäure
Ein Zers
der in d
den kan
und Ch
säure u

Ist i
halten.
Fällen d
felwasser
Eisensal
grün, in
Kaffeebo
Bei
Zucker
Aetzkali

Chi
handlung
mit Aet

Rat
verdünn
Aetzkali

Fil
mit ver
catech

Gr
halten,
und Ell

beim Kochen Sauerstoff auf und färben sich braun. Auch ihre alkalischen Lösungen färben sich an der Luft. Eisenchlorid färbt sie grün. Sie reducirt edle Metalle aus ihren Lösungen und scheidet aus alkalischen Kupferoxydlösungen Oxydul ab. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert sie Protocatechusäure und Phloroglucin. Auch schon durch blosses Kochen mit Kalilauge erhält man daraus Phloroglucin.

Man erhält diese Säure durch Auskochen des mit kaltem Wasser, welches die Gerbsäure aufnimmt, erschöpften Catechus.

Kinogerbsäure.

Ist der Hauptbestandtheil des Gummi Kino oder Kino, welches ein rothbraunes Extract darstellt und in Westindien aus *Coccoloba uvifera*, in Afrika aus *Drepanocarpus Senegalensis* gewonnen wird.

Die Kinogerbsäure färbt Eisensalze grün und fällt Leimlösung.

Chinagerbsäure.

Ist in den Chinarinden in Verbindung mit organischen Basen enthalten und wird bei der Gewinnung der letzteren erhalten. Sie ist der Galläpfelgerbsäure sehr ähnlich, fällt aber Eisensalze grün und giebt keine Gallussäure. Ein Zersetzungsproduct derselben ist das Chinarothe, ein rothbrauner Körper, der in den Chinarinden enthalten ist und durch Ammoniak ausgezogen werden kann. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert sie Zucker und Chinarothe; letzteres mit Aetzkali verschmolzen: Protocatechusäure und Essigsäure.

Kaffeegerbsäure.

Ist in den Kaffeebohnen und im Paraguay-Thee (*Ilex Paraguayensis*) enthalten. Man erhält sie durch Auskochen der Kaffeebohnen mit Weingeist, Fällen der Säure durch Bleizucker und Zerlegung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff. Die Kaffeegerbsäure ist gummiartig, leicht löslich, färbt die Eisensalze grün und wird auch in ammoniakalischer Lösung an der Luft rasch grün, indem dabei eine eigenthümliche Säure entsteht, die auch schon in den Kaffeebohnen enthalten ist (Viridinsäure).

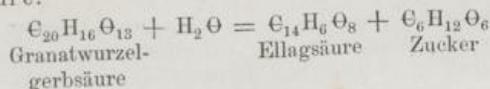
Bei der Behandlung mit kochender verdünnter Schwefelsäure giebt sie Zucker und Kaffeensäure, letztere verwandelt sich beim Schmelzen mit Aetzkali in Protocatechusäure und Essigsäure.

Chinovagerbsäure, in der *China nova* enthalten, liefert bei der Behandlung mit verdünnten Säuren Zucker und Chinovarothe, letzteres giebt mit Aetzkali verschmolzen Protocatechusäure und Essigsäure.

Ratanhiagerbsäure, in der Ratanhiawurzel, liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Zucker und Ratanhiarothe und letzteres mit Aetzkali Protocatechusäure und Phloroglucin.

Filixgerbsäure aus der Farnwurzel (Rad. *Filix mar.*) erhalten, giebt mit verdünnter Schwefelsäure Zucker und Filixrothe, mit Aetzkali Protocatechusäure und Phloroglucin.

Granatwurzelgerbsäure: $C_{20}H_{16}O_{13}$, in der Granatwurzelrinde enthalten, spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Ellagsäure:



Die Ellagsäure liefert aber beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure und Phloroglucin.

So unvollkommen auch alle diese Gerbsäuren bekannt sind, so lassen doch diese Umsetzungen über die nahen Beziehungen der Gerbsäuren zu den Glucosiden und den aromatischen Verbindungen keinen Zweifel. Ob sie aber zu den eigentlichen Glucosiden zählen, ist fraglich, insofern nämlich der Zucker aus anderen darin präformirten Kohlehydraten erst gebildet werden könnte.

Diejenigen, welche bei der Spaltung Phloroglucin liefern, werden auch wohl als Phloroglucide bezeichnet.

Praktische
Bemerkungen.

Praktische Bemerkungen zu den Gerbstoffen. Die Gerbstoffe finden eine höchst ausgedehnte technische Anwendung zu einem Zwecke, den ihr Name schon ausspricht: zum Gerben, oder was dasselbe ist, zur Lederfabrikation. Die thierische Haut (die Lederhaut, *Corium*) besteht aus leimgebendem Gewebe, welches feucht sehr rasch fault und getrocknet hart und spröde wird. Die Lederfabrikation beruht nun auf einer solchen Behandlung der thierischen Haut, die die Neigung der Letzteren zur Fäulniss aufhebt, sie aber ausserdem geschmeidig lässt und für Wasser schwerer durchdringlich macht. Eine so präparirte Haut heisst man Leder.

Gerberei.

Die Umwandlung der Häute in Leder ist nun die Aufgabe der Gerberei. Sie geschieht auf chemischem Wege (Loh- und Weissgerberei), oder auf mechanischem Wege: Sämisch-Gerberei. Bei der Lohgerberei wird der Zweck dadurch erreicht, dass man die Häute mit Gerbstoffen imprägnirt, wodurch sie eben in Leder verwandelt werden, indem sich die Gerbstoffe mit der Substanz der thierischen Häute zu Verbindungen von den Eigenschaften des Leders chemisch vereinigen. Eine weitere technische Anwendung finden die Gerbstoffe zur Bereitung der Dinte. Unsere gewöhnliche Schreibdinte enthält als wesentlichen Bestandtheil gerbsaures und gallussaures Eisenoxyduloxyd als schwarzblauen, in einer Gummilösung suspendirten Niederschlag. Die Alizarindinte ist eine Dinte, die mit Oxalsäure und Indigoschwefelsäure versetzt ist.

Dinte.

Wegen ihrer adstringirenden Eigenschaften finden endlich die Gerbstoffe innerlich und äusserlich Anwendung als Arzneimittel, äusserlich namentlich als *Styptica* (blutstillende Mittel) und zur Beschränkung profuser Schleimflüsse und Eiterungen.

Kry
Te
bestehen
weise v
ist unb
stoffen,
als Glu
A
Aloë, d
Aloëart
die Alo
Stücker
den Ha
Raum
D
chende
schme
bei hö
ren un
ducte.
sirende
M
C
länger
Neutra
absche
D
stellt
wenig
Aether
sehr b
lich u
D
Erkalt
dar; d
Auch