

DIE CHEMIE
DER
NATÜRLICHEN GERBSTOFFE

VON

PROF. DR. KARL FREUDENBERG
PRIVATDOZENT AN DER UNIVERSITÄT KIEL



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1920

ISBN 978-3-662-24199-8 ISBN 978-3-662-26312-9 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-26312-9

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.**

Copyright 1920 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg
Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Berlin 1920.

Meinem Vater
zugeeignet

Vorwort.

Diese Schrift ist der Niederschlag eingehender Studien, deren Ziel die Sichtung des seit mehr als einem Jahrhundert auf dem Gerbstoffgebiete erarbeiteten experimentellen Materials war. Für die eigene Laboratoriumsarbeit eine Grundlage zu schaffen, die Zusammenhänge und nächsten Probleme herauszuarbeiten, den Mitarbeitern das Gesicherte darzulegen und die erprobten Vorschriften zu sammeln — das sind die Gesichtspunkte bei der Niederschrift gewesen. Ein Buch, das wie dieses dem praktischen Bedürfnis des Laboratoriums entsprungen ist, bringt keine abgerundete Darstellung, zumal die einzelnen Probleme auf sehr verschiedener Entwicklungsstufe stehen. Die Gerbstoffchemie ist trotz ihres Alters erst im Werden.

Die Geschichte der Gerbstoffe und überwundene Ansichten werden nur berührt, wenn irrige Angaben des Schrifttums zu berichtigen sind. Vollständigkeit in botanischer Hinsicht ist lediglich bei den kristallinen Naturstoffen angestrebt; es gibt, um nur ein Beispiel herauszugreifen, sehr viel mehr der amorphen, rotbildenden Gerbstoffe, als angeführt werden. Wer sich darüber unterrichten will, sei auf Dekkers botanisch-chemische Monographie der Gerbstoffe und das Buch von Perkin und Everest verwiesen. Um so mehr ist die vollständige Darstellung alles chemisch Wissenswerten versucht worden. Diesem Ziele war nur näherzukommen, wenn alle als unzuverlässig erkannten Angaben beiseite gelassen wurden. Mancher technisch wichtige Gerbstoff — z. B. der Fichte und Hemlocktanne — mußte aus diesem Grunde übergangen werden.

Noch vor 10 Jahren wäre es unmöglich gewesen, den Versuch einer kritischen Gerbstoffchemie zu wagen. Kostaneckis und A. G. Perkins Catechinchemie — in ihrer Bedeutung für das Ganze noch nicht erkennbar — war die einzige Lichtung im Urwald. Da kam Wandlung. Nicht allein durch Fällen und Zerlegen einzelner Waldesriesen hat Emil Fischer den Blick geöffnet, sondern der Meister synthetischer Methodik hat zwischen ihnen und so hoch wie sie Bauwerke errichtet, die weiten Ausblick gewähren — sogar in Nachbargebiete.

Kiel, Juni 1920.

Karl Freudenberg.

Inhalt.

	Seite
I. Allgemeines über Gerbstoffe. Einleitung	1
A. Analytischer Teil	13
1. Erkennungsreaktionen	13
Leimfällung	13
Alkaloidfällung	15
Metallsalze	16
Farbenreaktionen mit Metallen	18
Einzelne Reaktionen	20
2. Verhalten in Lösung	22
Wasser	22
Elektrolyte	25
Absorbierende Mittel	26
Organische Lösungsmittel	27
Molekulargewicht	28
Optische Aktivität	29
Acidität	30
3. Gewinnung, Analyse, Bestimmung	31
4. Veränderungen der Gerbstoffe, hervorgerufen durch Wasser und Säuren. Hydrolyse, Rotbildung	38
Alkalien. Hydrolyse, Kalischmelze	42
Fermente	48
5. Derivate	52
Acetylierung, Bestimmung und Abspaltung der Acetyl- gruppen	52
Methylierung. Abbau methylierter Gerbstoffe. Methoxyl- bestimmung	56
Hydroxylbestimmung mit Hilfe von Methyl- und Acyl- derivaten	61
Carbomethoxyderivate	62
Azoderivate	63
B. Synthetischer Teil	64
1. Estersynthesen	64
Depside	64
Ester mehrwertiger Alkohole und Zucker	66
2. Glucosidsynthesen	71
3. Synthesen von Gerbstoffen kondensierten Systems	72
II. Die einzelnen natürlichen Gerbstoffe und verwandten Natur- stoffe	74
A. Hydrolysierbare Gerbstoffe und gerbstoffartige Ver- bindungen (von Ester- und Glucosidform)	74
1. Depside (Ester von Phenolcarbonsäuren mit Phenolcarbon- säuren oder anderen Oxysäuren)	74
Lecanorsäure als Beispiel der Flechtendepside	74

	Seite
Chlorogensäure	75
m-Digallussäure	77
2. Tanninklasse (Ester aromatischer Säuren mit mehrwertigen Alkoholen und Zuckern)	78
Vacciniin, Dibenzoyl-glucoxylosen, Populin, Benzoylheli- cin, Delphinin, Erythrin	78
Glucogallin oder 1-Galloyl- β -Glucose. Tetrarin	79
Hamamelitannin	83
Chebulinsäure	86
Türkisches Tannin	89
Chinesisches Tannin	93
Sumachgerbstoff	103
Knoppengerbstoff. Teergerbstoff	105
3. Gerbstoffartige Glucoside	106
Ellagengerbstoff aus <i>Punica granatum</i>	107
Gerbstoff der Edelkastanie	108
Andere Ellagengerbstoffe	110
B. Kondensierte Gerbstoffe und gerbstoffartige Verbin- dungen (mit zusammenhängendem Kohlenstoffgerüst) 112	112
1. Einfachere aromatische Oxyketone	112
Cotoin, Phloretin, Naringenin, Eriodictyol, Hesperetin, Homoeriodictyol, Butein	112
Maclurin	113
2. Catechine, die zugehörigen amorphen Phloroglucingerbstoffe und Gerbstoffrote	115
Gambircatechin	115
Catechin c.	121
Aca-catechin	121
Rhabarber-, Paullinia-, Areca-, Mahagonicatechin und Catechine anderen Vorkommens	122
Eudesmin und Aromadendrin	125
Colatin, Colatein und Colagerbstoff	126
Cacaol	127
Cyanomaclurin	128
Rinden- und Holzgerbstoff der Eiche. Eichenrot	130
Quebrachogerbstoff	136
Filixgerbstoff	139
Gerbstoff der Roßkastanie. Malletogerbstoff. Gerbstoff aus <i>Persea lingue</i>	140
Gerbstoff aus <i>Pistacia lentiscus</i>	141
3. Rotbildende phloroglucinfreie Gerbstoffe unbekannter Zu- gehörigkeit	142
Gerbstoffe aus <i>Rumex hymenosepalus</i> (Canaigre) und <i>Osyris compressa</i> (Capsumach)	142
Chinarindengerbstoff	142
Autorenregister	144
Sachregister	148

Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

- A. Liebigs Annalen der Chemie.
A. ch. Annales de Chimie et de Physique.
Am. Soc. Journal of the American Chemical Society.
Ar. Archiv der Pharmacie.
B. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Bl. Bulletin de la Société Chimique de France.
C. Chemisches Zentralblatt.
Ch. Z. Chemiker-Zeitung.
C. r. Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
Dps. E. Fischer, Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe,
Berlin 1919.
Dkk. J. Dekker, Die Gerbstoffe, botanisch-chemische Monographie
der Tannide. Berlin 1913.
D. R. P. Patentschrift des Deutschen Reiches.
Fr. Zeitschrift für Analytische Chemie (Fresenius).
G. Gazzetta Chimica Italiana.
J. pr. Journal für Praktische Chemie.
M. Monatshefte für Chemie.
P. Ch. S. Proceedings of the Chemical Society.
Ph. Ch. Zeitschrift für Physikalische Chemie.
Pk. A. G. Perkin und A. E. Everest, The nat. colouring matters,
London 1918.
R. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.
Soc. Journal of the Chemical Society of London.
Z. Ang. Zeitschrift für Angewandte Chemie.