

Tannide enthaltende Drogen.

Als Tannide¹⁾ (Gerbsäuren, Gerbstoffe) bezeichnet man in Pflanzen weitverbreitete, stickstofffreie, meist wasserlösliche Substanzen, welche häufig einen herben, adstringierenden Geschmack besitzen. Viele liefern mit Eisenchlorid dunkelblaue oder grüne Niederschläge, viele sind durch Leim- oder Alkaloidlösungen, durch Lösungen von Kaliumbichromat, Bleiacetat oder Brechweinstein fällbar. Sie liefern meist braun oder rot gefärbte Oxydationsprodukte (Phlobaphene).

Die Klassenbezeichnung Tannide (Gerbstoffe) hat eine ausschließlich praktische Bedeutung²⁾. Mit der fortschreitenden Erforschung der Konstitution der einzelnen Glieder dieser Klasse, die in ihrem Verhalten oft stark voneinander abweichen, werden sie an den verschiedenen Stellen des Systems der organischen Chemie untergebracht werden können³⁾.

Nach ihrer chemischen Zusammensetzung sind die Tannide als Derivate von Phenolen und Phenolsäuren zu betrachten⁴⁾. Eine

¹⁾ Dekker, B. 39 (1906) 2502 schlägt für Gerbsäure die Bezeichnung Gallo-tannid vor. Die ganze Gruppe der Gerbstoffe wäre dann als die der „Tannide“ zu bezeichnen und die frühere Bezeichnung „Tannoide“ fallen zu lassen.

Vgl. Waage, Ber. d. d. Pharm. Gesellsch. 1 (1891) 92. Thoms, Arbeiten aus d. pharm. Inst. der Universität Berlin 3 (1906) 61. Czapek, Biochemie der Pflanzen, Jena 1905 II, 509. Kunz-Krause, Realencyklopädie d. gesamten Pharmacie Bd. 5 S. 602. Schweiz. Wochenschrift f. Chem. u. Pharm. 36 (1898) 424.

Über die Untersuchung gerbsäurehaltiger Pflanzenstoffe siehe Counciler, in Lunge's Chem. techn. Untersuchungsmethoden, Berlin 1905 III, 698.

Ein erschöpfendes Literaturverzeichnis findet sich in Dekker, De Looistoffen, Botanisch-chemische monographie der tanniden, Amsterdam 1908.

²⁾ Reinitzer, Ber. d. d. botan. Gesellsch. 7 (1889) 187.

³⁾ Als Beispiele mögen angeführt werden die Moringengerbsäure und das Catechin.

⁴⁾ Stenhouse, B. 7 (1874) 126, schlug die Einteilung in Pyrogallol- und Pyrocatechingerbstoffe vor. Nierenstein, Zur Konstitution der Gerbstoffe, Chem. Centralbl. 1906 I, 940.

Anzahl besitzt Glykosidnatur. Die Tannide sind folgendermaßen eingeteilt worden¹⁾:

Nicht glykosidische Verbindungen.

1. Gruppe.

Ausgangsverbindungen:
(Tannogene).

Oxysäuren der Benzolreihe	Oxysäuren der Styrolreihe
a) Protocatechusäure	Dioxyzimmtsäure (Kaffeesäure).
b) Gallussäure.	

2. Gruppe.

Tannoide.

Protocatechutannoide Gallotannoide.

Anhydridtannoide.

(Protocatechu- und Galloanhydridtannoide.)

Ketontannoide.

Oxydationsprodukte

der Oxysäuren der

Protocatechu- und der Gallussäurereihe.

Kondensationsprodukte

der Oxysäuren der

Protocatechu- und der Gallussäurereihe.

Glykosidische Verbindungen.

Glykotannoide

Phloroglukotannoide

Protocatechu- glykotannoide	Galloglyko- tannoide.	Protocatechu- phlorogluko- tannoide	Gallophloro- glukotannoide.
-----------------------------	-----------------------	-------------------------------------	-----------------------------

Über die physiologische Bedeutung der Tannide gehen die Ansichten auseinander. Sie werden z. T. als Baustoffe, z. T. als Abfallprodukte oder als Schutzmittel gegen Tierfraß betrachtet. Die glykosidischen Gerbstoffe vermitteln möglicherweise den Transport der Kohlehydrate.

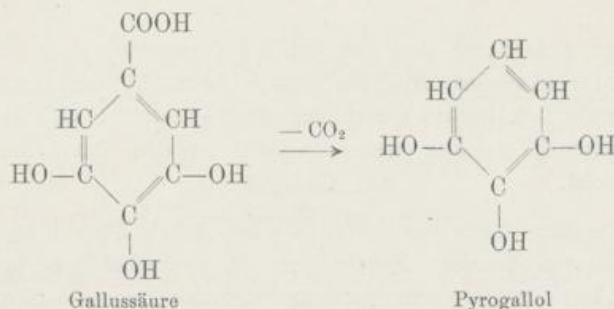
¹⁾ Kunz-Krause, Pharm. Centralhalle 19 (1898) 53, 401, 421, 441, 913, 936.
Die Bezeichnung „Tannoide“ ist hier beibehalten worden.

Gallae.

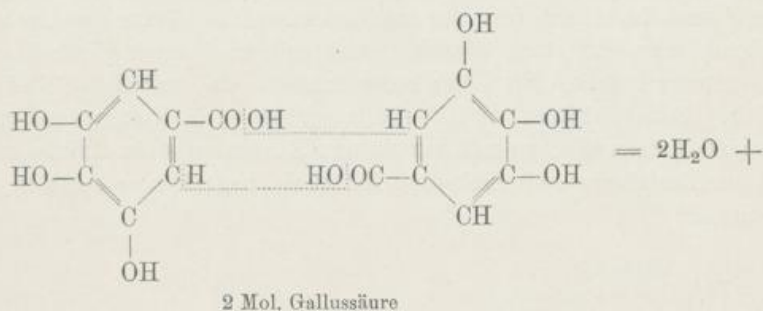
Quercus infectoria Olivier. — Fagaceae — Castaneeae.

Bestandteile: Gallussäure, Gallusgerbsäure, Glukogallussäure, Ellagsäure, Cyklogallipharsäure, Zucker.

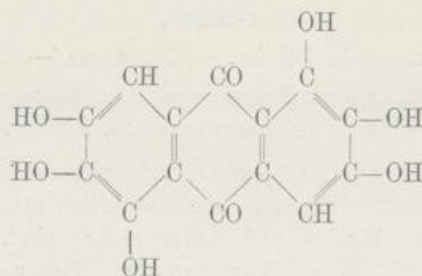
— Gallussäure¹⁾, $C_7H_6O_5 + H_2O$ (Trioxybenzoësäure), bildet farblose, geruchlose, seidenglänzende, herb säuerlich schmeckende Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind. In der Lösung erzeugt Eisenchlorid einen blauschwarzen Niederschlag, Salze der Edelmetalle werden reduziert. Mit Leimlösung entsteht keine Fällung. Bei 120° verliert die Gallussäure das Kristallwasser und schmilzt bei ungefähr 200° . Höher erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Pyrogallol:



Durch Reduktion mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung wird Gallussäure in Benzoësäure übergeführt. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht Rufigallussäure:



¹⁾ Lit. Übersicht siehe Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chem., Leipzig 1902, 2. Bd. 647.



Rufigallussäure
(Hexaoxyanthrachinon)

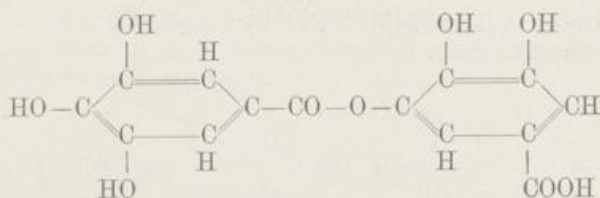
Durch Arsensäure, Jod oder durch Kaliumpersulfat und Schwefelsäure wird Gallussäure zu Ellagsäure (s. S. 527) oxydiert. Durch Oxydation der alkalischen Lösung mit Luft entsteht Galloflavin, ein gelber Farbstoff, welcher wahrscheinlich zu den Xanthonen in Beziehung steht.

Gallussäure kann dargestellt werden durch Kochen von Tannin mit verdünnten Säuren. Synthetisch ist sie erhältlich durch Verschmelzen der Bromprotocatechusäure oder der Brom-3-5-dioxybenzoesäure mit Kali.

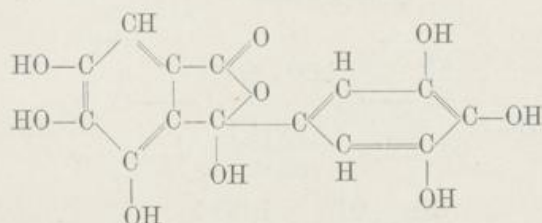
—Gallusgerbsäure¹⁾ (Tannin) stellt eine farblose oder schwach gelbliche, amorphe Masse dar, welche sich in Wasser leicht, in Alkohol wenig und in Äther fast gar nicht löst. Die Lösung ist rechtsdrehend, schmeckt stark adstringierend und wird durch Eisenchlorid blauschwarz gefällt. Mit Leimlösung entsteht ein unlöslicher Niederschlag. Beim Erhitzen zerfällt Gallusgerbsäure in Kohlensäure und Pyrogallol, beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht Gallussäure. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert Gallusgerbsäure Diphenylmethan.

¹⁾ Lit. Zusammenstellung siehe Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, Leipzig 1902, 2. Bd. S. 648. Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch d. Chem., Braunschweig 1886—1889, Bd. IV S. 648.

Molekulargröße und Konstitution der Gallusgerbsäure sind noch nicht sichergestellt¹⁾. Neben der Digallussäureformel ist eine Phtalsäureanhydridformel²⁾ in Vorschlag gebracht worden³⁾:



Gallusgerbsäure (?)
(Digallussäureformel)

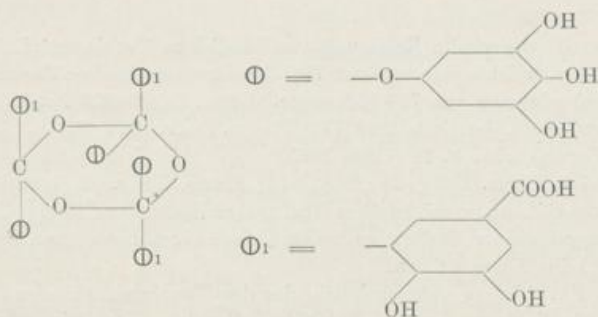


Gallusgerbsäure (?)
(Phtalsäureanhydridformel)

¹⁾ Flawitzky, Chem. Centralbl. 1899, I, 327. Walden, B. 30 (1897) 3151; 31 (1898) 3167; 32 (1899) 1613; Rosenheim und Schidrowitz, Journ. Chem. Soc. 1898 873. Vournassos, Dissert. Paris 1903. Herzig und Tscherne, B. 38 (1905) 989; Herzig und Tichatschek, B. 39 (1906) 268. Nierenstein, B. 38 (1905) 3641; B. 40 (1907) 916.

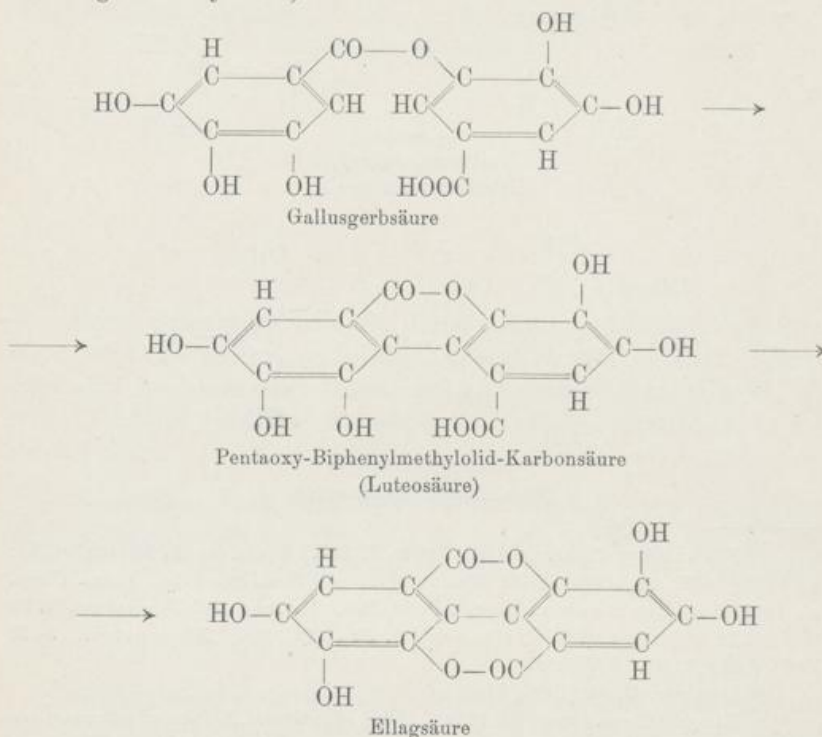
²⁾ Dekker, B. 39 (1906) 2497.

³⁾ Lloyd (Chem. Centralbl. 1908 I, 1623) schließt aus Molekularbestimmungen kristallisierter Derivate der Gallusgerbsäure, besonders der Pentaacetylverbindung, und aus anderen experimentellen Daten, daß das Molekül der Gallusgerbsäure aus drei, in einem Kohlenstoff-Sauerstoff-Sechsring vereinigten Digallussäuremolekülen besteht:



Wahrscheinlich ist die käufliche Gallusgerbsäure kein einheitlicher Körper¹⁾.

Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd wird Gallusgerbsäure über Pentaoxy-Biphenylmethyloid-Karbonsäure (Luteosäure) zu Ellagsäure oxydiert²⁾:



*Glukogallussäure*³⁾, $C_{13}H_{14}O_9$ (?), kristallisiert aus Äther in gelblichen Nadeln, welche bei 233° unter Zersetzung schmelzen. In 5% iger

¹⁾ Durch wiederholte Reinigung von käuflichem Tannin hat L. F. Iljin ein Tannin erhalten, welches eine von der Digallussäure verschiedene Zusammensetzung und eine Rechtsdrehung von $70-75^\circ$ zeigte. Chem. Zeitg. 1908 Nr. 15 177; Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch. 1908 740; Pharm. Zeitg. 1908 675.

²⁾ Nierenstein, B. 41 (1908) 3015.

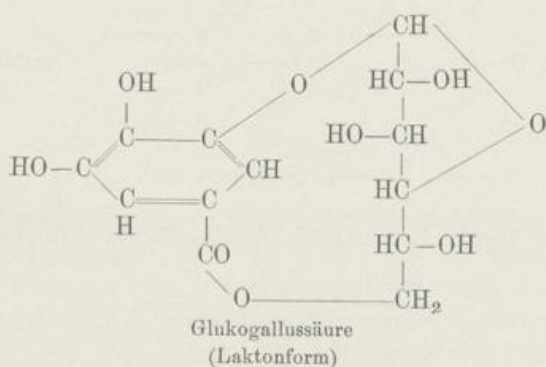
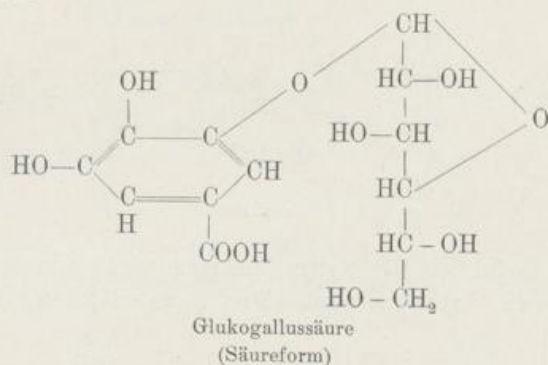
³⁾ Feist, Chem. Zeitg. 32 (1908) 918; Pharm. Zeitg. 53 (1908) 761.

Das von Gilson im chinesischen Rhabarber aufgefundene Glukogallin (s. S. 439) ist der Glukogallussäure ähnlich, es besitzt jedoch einen niedrigeren Schmelzpunkt und scheint keine Säure zu sein.

Nach Feist ist es wahrscheinlich, das dem Tanninmolekül eine Glukogallussäure zugrunde liegt, an die zwei Moleküle Gallussäure esterartig gebunden sind.

Acetonlösung beträgt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +10,6^\circ$. Glukogallussäure liefert dieselben Reaktionen wie das Tannin, nur fällt sie Eiweiß und Alkaloidsalze (Chinin) nicht. Bei der Hydrolyse entsteht Gallussäure und Glukose.

Für die Struktur der Glukogallussäure sind folgende Formeln in Vorschlag gebracht worden:

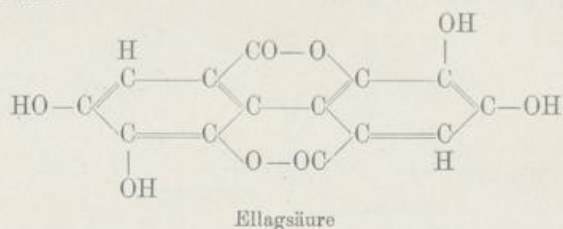


*Ellagsäure*¹⁾, $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$, bildet ein hellgelbes, aus mikroskopischen Kristallen bestehendes, geschmackloses Pulver, welches in

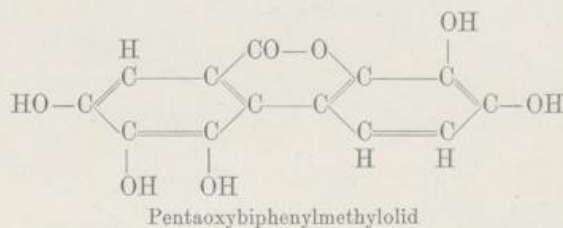
¹⁾ Chevreul, Ann. chim. phys. [2] 9 (1818) 329. Braconnot, Ann. chim. phys. [2] 9 (1818) 187. Pelouze, A. 10 (1834) 163. Taylor, London and Edinb. Phil. Mag. 1844, 354. Merklein und Wöhler, A. 55 (1845) 129. Goebel, A. 79 (1851) 83; A. 83 (1852) 280. Ernst und Zwenger, A. 159 (1871) 27. Griesmayer, A. 160 (1871) 50. Schiff, A. 170 (1873) 75; B. 4 (1871) 967; B. 12 (1879) 1533. Löwe, Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chem. 14 (1875) 35, 44. Rembold, B. 8 (1875) 1494. Barth und Goldschmidt, B. 11 (1878) 846; B. 12 (1879) 1237. Cobenzl, B. 13 (1880) 2233. Stromer, Monatsh.

Wasser und in Alkohol schwer löslich ist. Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelblau. In Ätzalkalien löst sich Ellagsäure mit gelber Farbe, die an der Luft in Blutrot übergeht. Mit rauchender Salpetersäure färbt sich Ellagsäure ebenfalls blutrot.

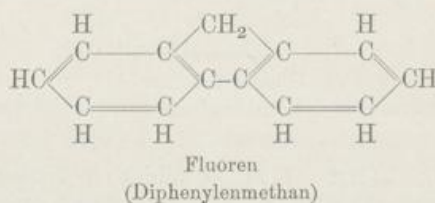
Für die Konstitution der Ellagsäure ist folgende Formel aufgestellt worden:



Durch Reduktion mit Natriumamalgam wird sie in das, in seidenartigen Nadeln kristallisierende Pentaoxy-Biphenylmethyloid übergeführt:

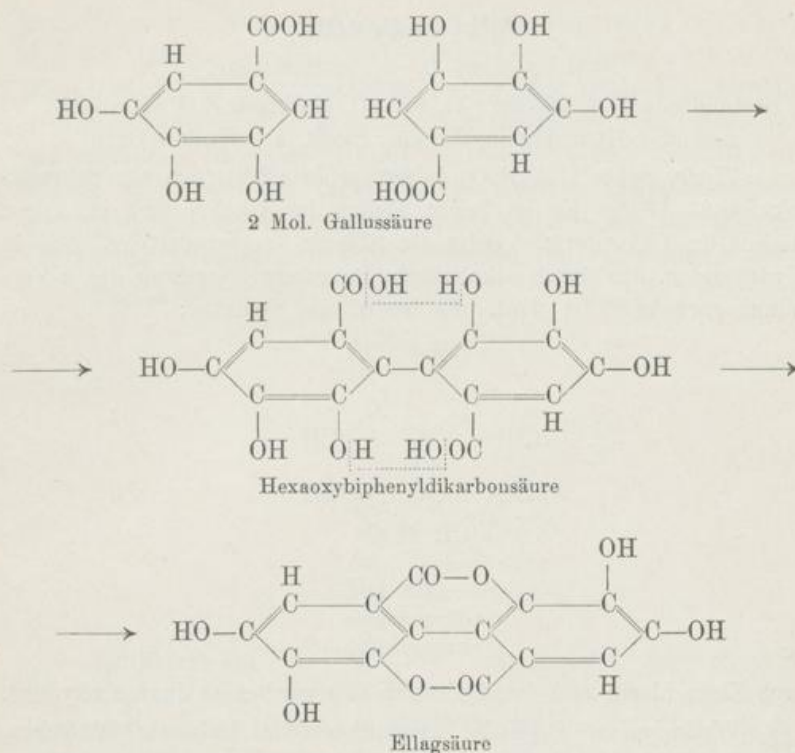


Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Fluoren:

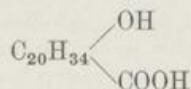


Ellagsäure kann künstlich dargestellt werden durch Oxydation von Gallussäure oder Gallusgerbsäure:

f. Chem. 2 (1881) 539. Goldschmiedt u. Jahoda, Monatsh. f. Chem. 13 (1892) 49. Zöllffel, Arch. d. Pharm. 229 (1891) 130. Graebe, B. 36 (1903) 212. Heine-
mann, Chem. Centralbl. 1901, II, 518; Apoth.-Zeitg. 1904, 178. Alpers, Arch.
d. Pharm. 244 (1906) 582. Herzig und Pollack, Chem. Zeitg. 1908, 270.
Nierenstein, B. 41 (1908) 1649; Chem. Zeitg. 1908, 712; 1909, 87.



*Cyklogallipharsäure*¹⁾, $C_{21}H_{36}O_3$, bildet weiße atlasglänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 89°. In Wasser ist sie unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig. Mit Pyridin vereinigt sie sich zu einem Additionsprodukt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blaviolett gefärbt. *Cyklogallipharsäure* ist eine ungesättigte, einbasische Oxyssäure.



welche beim Erhitzen auf 200° ein Ketoanhydrid bildet. Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Gallipharsäure (Hexadecylsäure), $C_{16}H_{32}O_2$, neben Oxalsäure, n-Buttersäure und Glycerin. Die Zinkstaubdestillation liefert Naphthalin und m-Xylol.

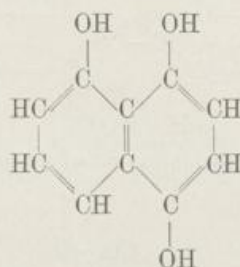
¹⁾ Kunz-Krause und Schelle, Arch. d. Pharm. **242** (1904) 257. Kunz-Krause und Richter, Arch. d. Pharm. **245** (1907) 28.

Folia Juglandis.

Juglans regia L. — Juglandaceae.

Bestandteile¹⁾: Ellagsäure (s. S. 527), Gallussäure²⁾ (s. S. 523),
 α - und β -Hydrojuglon, Juglon, Inosit, ätherisches Öl³⁾.

α -Hydrojuglon⁴⁾, $C_{10}H_8O_3$, bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 168—170°. Es ist leicht löslich in Alkohol und in Äther, unlöslich in Chloroform. Beim Destillieren verwandelt es sich in β -Hydrojuglon, das durch alkoholische Salzsäure wieder in die α -Verbindung zurückgeführt wird. Es besitzt die Struktur:



α -Hydrojuglon
 (Trioxynaphthalin)

Durch Eisenchlorid und durch Bromwasser wird es zu Juglon oxydiert.

β -Hydrojuglon, $C_{10}H_8O_3$, kristallisiert in farblosen Blättchen, welche bei 97° schmelzen. In Alkohol und in Äther ist es schwer löslich, in Chloroform löst es sich leicht. Es wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt und läßt sich nicht zu Juglon oxydieren.

Juglon⁵⁾, $C_{10}H_6O_3$ (Nucin, Regianin), kristallisiert aus Alkohol in granatroten Nadeln, die sich bei ungefähr 125° schwärzen und bei

¹⁾ Vgl. Dragendorff, Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten, Stuttgart 1898, S. 160.

Dieselben Bestandteile sind auch in den Fruchtschalen enthalten, es ist nicht ausgeschlossen, daß das Hydrojuglon in der Pflanze als Glykosid vorkommt.

²⁾ Als Nucitannin ist ein besonderer Gerbstoff bezeichnet worden, der durch Mineralsäuren in Zucker, Essigsäure und Rotsäure zerlegt werden soll.

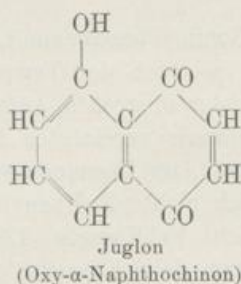
³⁾ Der Gehalt an ätherischem Öl ist gering, es ist gelbgrün, bei gewöhnlicher Temperatur fest und hat einen angenehm teeartigen Geruch (Schimmel & Cie., Ber. 1890 II, 49).

⁴⁾ Die Hydrojuglone sind zur Zeit des Wachstums in allen grünen Teilen des Walnußbaumes enthalten; die Schalen der reifen Nüsse dagegen liefern kein Hydrojuglon (Mylius, B. 17 (1884) 2412).

⁵⁾ Vogel und Reischauer, Jahresb. d. Chem. 1856 693; 1858 533. Phipson, Compt. rend. 69 (1869) 1372; Chem. News 20 (1869) 116; 52 (1885) 39. Reischauer,

etwa 151—154° schmelzen. Es löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Alkohol, weniger leicht in Äther und ist nur wenig in Petroläther löslich. In sehr verdünnter Natronlauge oder in Ammoniak löst es sich mit Purpurfarbe, die sehr bald in Braun übergeht. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv blutroter Farbe. Die alkoholische Lösung färbt sich mit alkoholischem Kali rot. Kupferacetatlösung erzeugt in der alkoholischen Lösung ebenfalls eine Rotfärbung, aus der Lösung scheiden sich kleine Kristalle von Juglonkupfer ab.

Juglon besitzt die Konstitution:



Es liefert ein, bei 154—155° schmelzendes, Acetylderivat und ein Oxim vom Schmelzpunkt 187—187,5°. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Naphthalin, durch Oxydation mit Luft in alkalischer Lösung wird Oxyjuglon (Dioxy- α -Naphthochinon) gebildet. Durch Wasserstoffsuperoxyd wird Juglon zu α -Oxyphthalsäure oxydiert, durch verdünnte Salpetersäure wird es in Juglonsäure (Dinitrooxyphthalsäure) übergeführt.

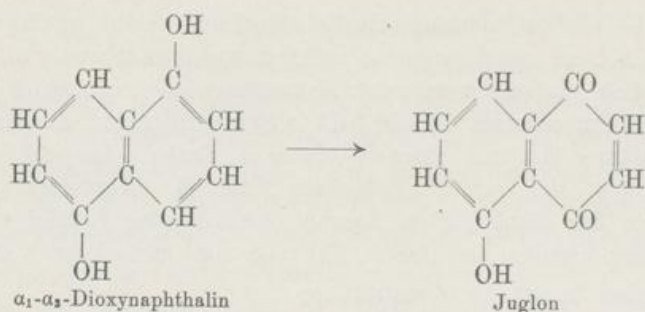
Synthetisch¹⁾ kann Juglon dargestellt werden durch Oxydation von α_1 - α_3 -Dioxynaphthalin²⁾ mit Chromsäuremischung:

B. 10 (1877) 1544. Bernthsen, B. 17 (1884) 1945. Mylius, B. 17 (1884) 2411; 18 (1885) 463, 2567; Bernthsen und Semper, B. 18 (1885) 203; 19 (1886) 164; 20 (1887) 934.

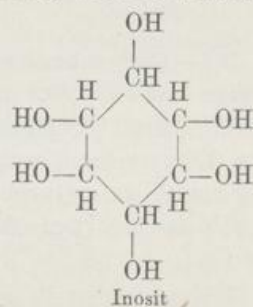
¹⁾ Bernthsen und Semper, B. 20 (1887) 934.

²⁾ α_1 - α_3 -Dioxynaphthalin wird dargestellt durch Behandlung einer Lösung von Naphthalin in Schwefelkohlenstoff mit Sulfuryloxychlorid und Verschmelzen des Natriumsalzes der entstandenen Naphthalindisulfosäure mit Kalihydrat.

Eine andere Synthese des Juglons geht vom 1-8-Aminonaphthol aus. Dasselbe liefert mit diazotierter Sulfanilsäure einen granatroten Azofarbstoff, dessen, durch Zinkstaub und Salzsäure zu gewinnendes, Reduktionsprodukt durch Eisenchlorid zu Juglon oxydiert wird. Friedländer und Silberstern, Chem. Centralbl. 1902, II, 743.



— Inosit¹⁾, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Nucit, Phaseomannit, Meso-Inosit, Dambose), kristallisiert aus Wasser, je nach der Temperatur der Lösung, mit zwei Molekülen Kristallwasser in großen, süßschmeckenden Kristallen oder wasserfrei in drusenförmig vereinigten feinen Nadeln. Wasserfrei schmilzt Inosit bei 225° , im Vacuum destilliert er bei 319° unzersetzt. Er verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, ist durch Hefe nicht vergährbar, reduziert Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Seine Konstitution entspricht der Formel:



(Hexahydrohexaoxybenzol)
(Cyklohexanhexol²⁾)

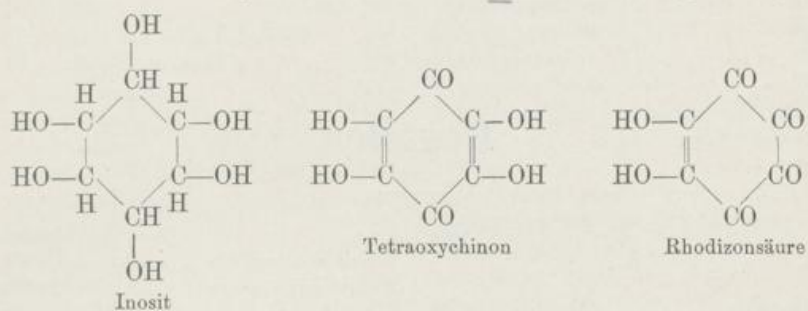
¹⁾ Tanret und Villiers, Compt. rend. **84** (1877) 393; Ann. chim. phys. [5] **23** (1881) 389. Literaturzusammenstellung siehe Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chem., Leipzig 1902, II, S. 807. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, Braunschweig 1900, S. 645. Meillère, Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] **28** (1908) 289.

Außer dem gewöhnlichen, inaktiven, nicht spaltbaren Inosit sind zwei optisch aktive Formen und die racemische Form bekannt.

In Form des Methyläthers findet sich der i-Inosit als Bornesit im Kautschuk von Borneo, der Dimethyläther bildet den Dambonit im Kautschuk von Gabon.

²⁾ Der dem Cyklohexanhexol entsprechende fünfwertige Alkohol, das Cyklohexanpentol ist in seiner rechtsdrehenden Form der Quercit der Eicheln, die linksdrehende Form ist in *Gymnema sylvestris* (Power und Tutin, Chem. Centralbl. **1904**, I, 1604) aufgefunden worden.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 170° liefert Inosit Phenol, Dijodphenol und Spuren von Benzol. Durch Salpetersäure wird er in Tetraoxychinon und Rhodizonsäure übergeführt¹⁾:



¹⁾ Maquenne, Ann. chim. phys. [6] 12 (1887) 1, 570; Compt. rend. 104 (1887) 297, 1719.