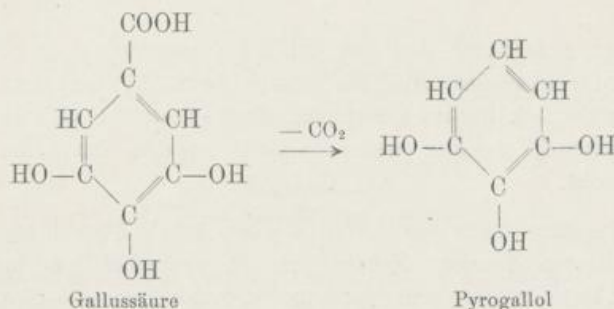


Gallae.

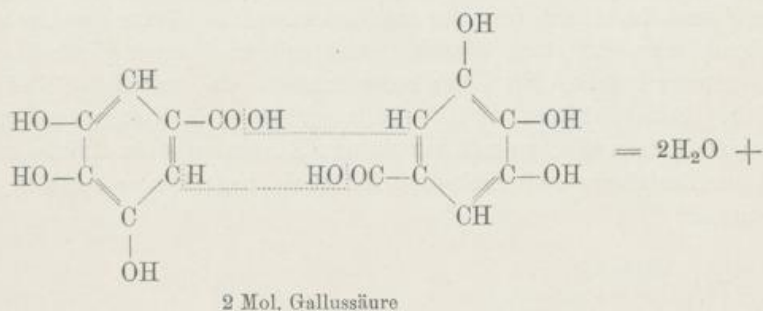
Quercus infectoria Olivier. — Fagaceae — Castaneeae.

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

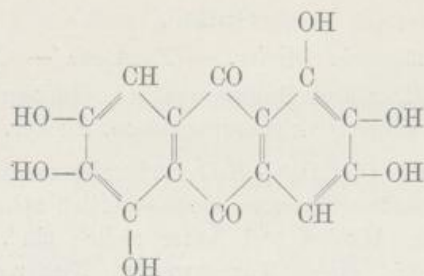
— Gallussäure¹⁾, $C_7H_6O_5 + H_2O$ (Trioxybenzoësäure), bildet farblose, geruchlose, seidenglanzende, herb säuerlich schmeckende Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind. In der Lösung erzeugt Eisenchlorid einen blauschwarzen Niederschlag, Salze der Edelmetalle werden reduziert. Mit 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)

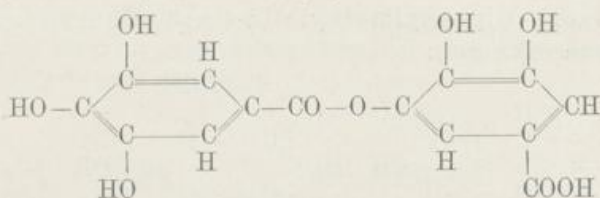
Durch Arsensäure, Jod oder durch Kaliumpersulfat und Schwefelsäure wird Gallussäure zu Ellagsäure (s. S. 527) oxydiert. Durch Oxydation der alkalischen Lösung mit Luft entsteht Galloflavin, ein gelber Farbstoff, welcher wahrscheinlich zu den Xanthonen in Beziehung steht.

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.

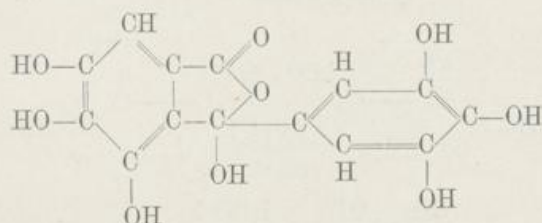
—Gallusgerbsäure¹⁾ (Tannin) stellt eine farblose oder schwach gelbliche, amorphe Masse dar, welche sich in Wasser leicht, in Alkohol wenig und in Äther fast gar nicht löst. Die Lösung ist rechtsdrehend, schmeckt stark adstringierend und wird durch Eisenchlorid blauschwarz gefällt. Mit Leimlösung entsteht 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)

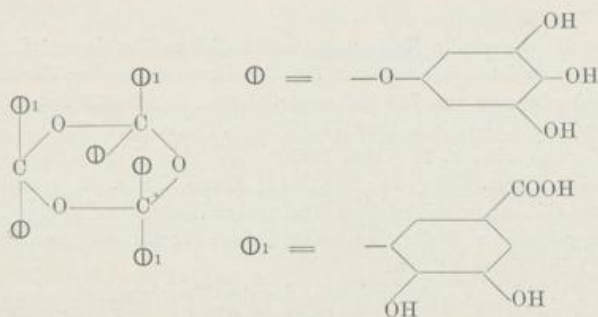


Gallusgerbsäure (?)
(Phtalsäureanhydridformel)

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.

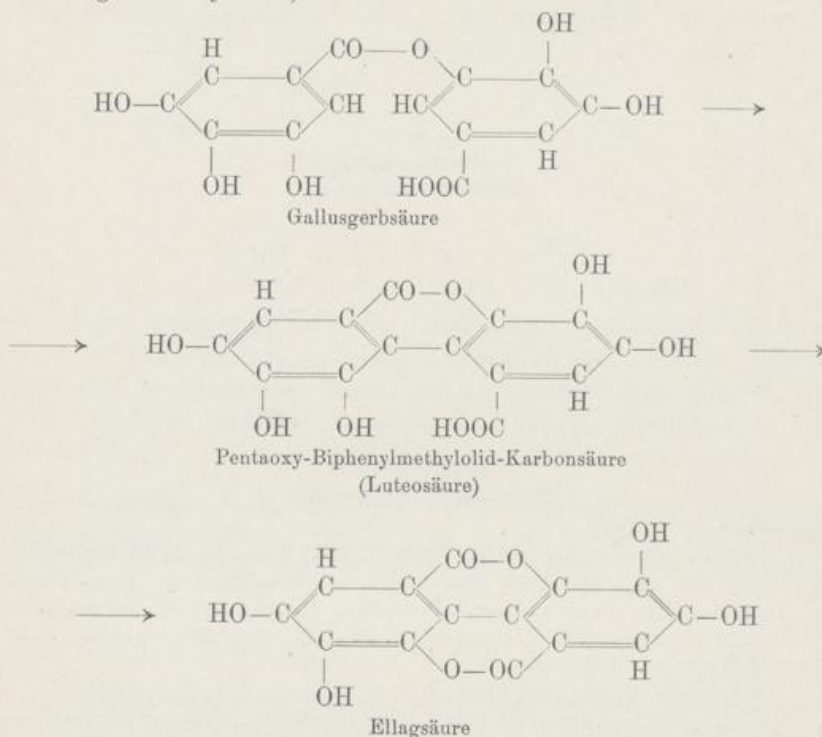
²⁾ Dekker, B. 39 (1906) 2497.

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.

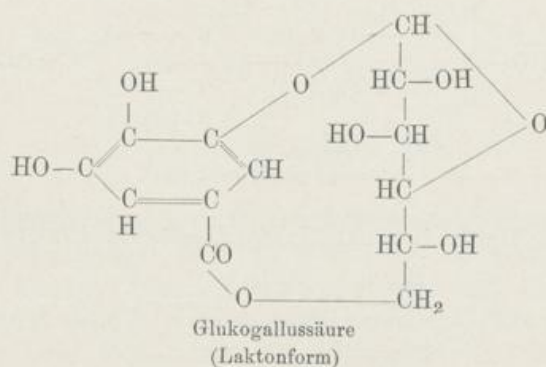
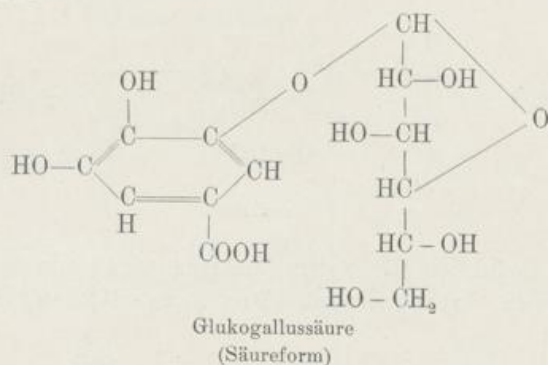
³⁾ Feist, Chem. Zeitg. 32 (1908) 918; Pharm. Zeitg. 53 (1908) 761.

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:

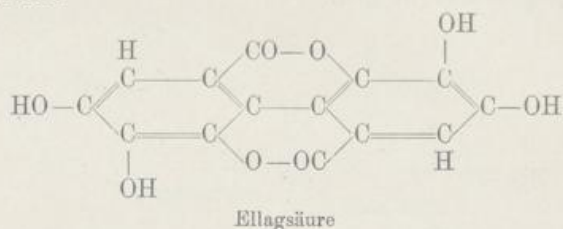


*Ellagsäure*¹⁾, $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$, bildet ein hellgelbes, aus mikroskopischen Kristallen bestehendes, geschmackloses Pulver, welches in

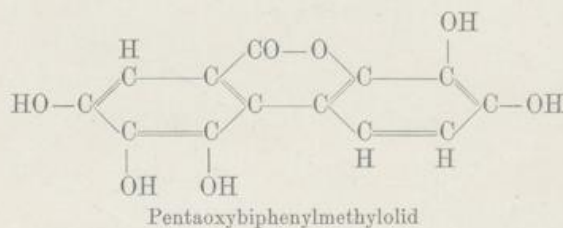
¹⁾ Chevreul, Ann. chim. phys. [2] 9 (1818) 329. Braconnot, Ann. chim. phys. [2] 9 (1818) 187. Pelouze, A. 10 (1834) 163. Taylor, London and Edinb. Phil. Mag. 1844, 354. Merklein und Wöhler, A. 55 (1845) 129. Goebel, A. 79 (1851) 83; A. 83 (1852) 280. Ernst und Zwenger, A. 159 (1871) 27. Griesmayer, A. 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.

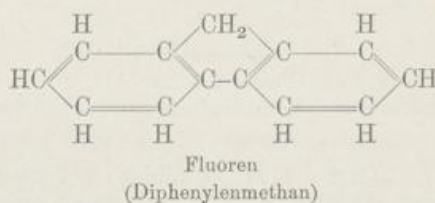
Für die Konstitution der Ellagsäure ist folgende Formel aufgestellt worden:



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

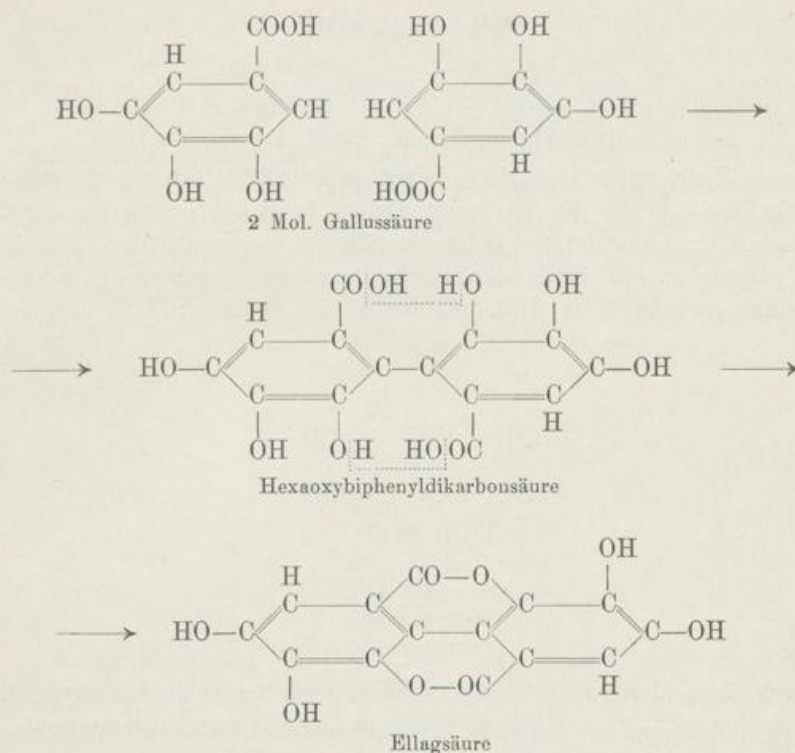


Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Fluoren:

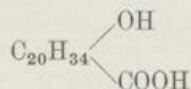


Ellagsäure kann künstlich dargestellt werden durch Oxydation von Gallussäure oder Gallusgerbsäure:

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.