©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zur Syrupsdicke verdunstet und mit Alkohol versetzt, schieden sich einige unwägbare Flocken einer unlöslichen Materie aus.

Es sind demnach nicht zwei Säuren, Kaffehgerbsäure und Kaffehsäure, sondern ausser Spuren von Citronsäure nur Kaffehgerbsäure in den Kaffehbohnen enthalten. Dass die sogenannte Kaffehsäure von Pfaff in wässeriger Lösung an der Luft braun wird, kömmt von dem Alkaligehalte her (kaffehgerbsaues Kali und Natron werden an der Luft braun, selbst bei Zusatz von Ammoniak nur braun, nicht grün). Dass sie den Geruch des gebrannten Kaffeh in höherem Grade beim Erhitzen liefert als die freie Säure, ist nicht zu wundern, da bei Gegenwart von Basen andere Zersetzungsproducte bei der trockenen Destillation gebildet werden müssen, als bei Abwesenheit derselben.

Wird das wässerige Decoct der Kaffehbohnen nicht partiell sondern vollständig mit Bleizuckerlösung ausgefällt und dieser Niederschlag mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt und die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz verdampft, so hat man ausser Kaffehgerbsäure und kaffehgerbsauren Salzen auch Citronsäure in der syrupdicken Flüssigkeit. Bei Zusatz von Alkohol fallen dann Kaffehgerbsäure und citronsaure Salze nieder. Löst man diesen Niederschlag in Wasser und fällt die Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung, so erhält man einen weissen Niederschlag, der Citronsäure und Essigsäure mit Bleioxyd verbunden enthält, die Kaffehgerbsäure oder ihr Bleioxydsalz bleibt in der essigsäurehaltenden Flüssigkeit gelöst.

Ein so dargestelltes Bleisalz wurde vor längerer Zeit dargestellt und die Analyse in den Annalen der Chemie von Liebig und Wöhler publicirt (Band 63, pag. 200, Jahrg. 1847). Das Salz war nach der Formel $5\ PbO + C_{12} H_5 O_{11} + C_4 H_3 O_3$ zusammengesetzt, ich vermuthete damals, es mit einer eigenthümlichen Säure $C_{16} H_8 O_{14}$ zu thun zu haben.

III. „Untersuchung der Blüthenknospen von *Capparis spinosa*." (Gemeinschaftlich mit Prof. Hlasiwetz.)

Die Blüthenknospen von *Capparis spinosa*, mit Essig und Salz eingemacht, bilden einen Handelsartikel, sie werden als Zuthat zu verschiedenen Speisen gesetzt.

Wir haben mit den Kappern, in dem Zustande wie sie im Handel vorkommen, einige Versuche angestellt, deren Resultate wir hier mittheilen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Kappern wurden mit soviel Wasser übergossen, dass sie davon bedeckt waren, einige Stunden stehen gelassen, dann auf ein Sieb gebracht, um das Wasser abfliessen zu lassen und mit den Händen ausgedrückt. Dieses Verfahren, was den Zweck hat, die grosse Menge Essigsäure und Salz, welche den Kappern zugesetzt werden, zu entfernen, wurde noch zwei Mal wiederholt.

Man kocht darauf die Kappern mit Wasser aus und sucht möglichst concentrirte Abkochungen zu erhalten. Das Decoct wird durch ein Sieb von den Kappern getrennt, und diese noch einmal mit Wasser ausgekocht. Es lohnt sich nicht, eine dritte Abkochung vorzunehmen.

Die beiden vereinigten Decocte lässt man an einem kühlen Orte durch vierundzwanzig Stunden ruhig stehen. Nach dieser Zeit findet man eine grosse Menge voluminöser Flocken von lichtgelber beinahe weisser Farbe in der braunen Flüssigkeit schwimmen. Man bringt die Flüssigkeit auf Filter, lässt die braune Mutterlauge ablaufen, und legt die Filter, ohne sie vorher auszuwaschen, auf Löschpapier. Wenn sie vollkommen getrocknet sind, lässt sich die darauf befindliche Substanz ohne Verlust in zusammenhängenden Blättern abnehmen. Unter dem Mikroskope erscheinen diese Blätter als eine verfilzte Masse von nadelförmigen Krystallen.

Um diese Substanz zu reinigen löst man sie in kochendem Alkohol auf und filtrirt die braungrüne siedende Lösung. Auf dem Filter bleibt eine geringe Menge einer gallertartigen Substanz. Das alkoholische Filtrat wird mit dem vierten Theil seines Volumens Wasser vermischt und der Alkohol im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand erstarrt nach dem Abkühlen zu einem Brei, den man auf einem Filter abtropfen lässt und zwischen Löschpapier presst. Diese gepresste Masse löst man in der eben erforderlichen Menge kochenden Wassers, filtrirt die siedende Flüssigkeit auf einem heiss gehaltenen Trichter und lässt sie erkalten. Sie erstarrt zu einem gelatinösen Brei von mikroskopischen Krystallen. Durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren erhält man diesen Körper rein.

Die Substanz stellt im reinen Zustande verfilzte kleine Nadeln von weisser Farbe, mit einem Stich in's Schwefelgelbe dar, wenn sie aus Wasser krystallisirt erhalten wurde. Aus Alkohol krystallisirt sie in etwas grösseren Nadeln von blass-schwefelgelber

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Farbe. Diese Farbe ist der Substanz eigenthümlich. In nicht vollkommen trockenem Zustande nimmt die gelbe Farbe in ammoniakhaltender Luft zu.

In kaltem Wasser ist dieser Körper sehr wenig löslich, selbst siedendes Wasser löst nur wenig davon auf, beim Abkühlen fällt das Gelöste beinahe gänzlich nieder. Alkohol löst mehr davon wie Wasser, und die heiss gesättigte Lösung bleibt nach dem Erkalten klar, die Substanz krystallisirt erst durch Verdunsten des Alkohols heraus. Aether löst ebenfalls geringe Mengen dieses Körpers.

In alkalischen Flüssigkeiten, in Kali-, Natron-, Ammoniak-, Kalk- oder Barytwasser löst sich derselbe mit Leichtigkeit. Alle diese Lösungen haben die gelbe Farbe des einfach chromsauren Kali. An der Luft stehen gelassen, absorbiren diese Lösungen Sauerstoff und nehmen eine dunkelbraune Farbe an.

Eine Lösung der Substanz in Wasser wird von Eisenchloridlösung intensiv grün gefärbt. Eine alkoholische Lösung derselben mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt gibt einen Niederschlag von schön chromgelber Farbe.

Die wässerigen Lösungen dieses Körpers reduciren die Oxyde der edlen Metalle langsam bei gewöhnlicher Temperatur, augenblicklich in der Siedhitze des Wassers aus ihren Lösungen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt dieser Körper gegen Säuren. In heisser Essigsäure löst er sich in grosser Menge. Beim Erkalten fällt nur ein Theil des Gelösten nieder, der übrige Theil scheidet sich aus, wenn die Essigsäure verdunstet, am besten an einem warmen Orte. Man erhält auf diese Art blumenkohlähnlich gruppirte Prismen.

Mit mässig concentrirten Mineralsäuren übergossen, färbt sich dieser Körper augenblicklich citrongelb, löst sich beim Erhitzen mit derselben Farbe. Beim Erkalten scheiden sich citrongelbe Flocken aus, die unter dem Mikroskope als sternförmig gruppirte vierseitige Prismen erscheinen. Mit kaltem Wasser übergossen verschwindet die gelbe Farbe sogleich, die Flocken färben sich blassgelb und lösen sich beim Erhitzen mit blassgelber Farbe. Die Flocken, die sich beim Erkalten ausscheiden, sind blassgelb und erscheinen unter dem Mikroskope ebenfalls als sternförmig gruppirte Nadeln. Löst man aber die durch Säuren erhaltenen dunkelgelben, oder die durch Wasser blassgelb gewordenen Kry-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

stalle in Ammoniakflüssigkeit und scheidet durch eine verdünnte Säure die Substanz ab, so erscheint sie wieder mit ihren ursprünglichen Eigenschaften, die sie vor der Behandlung mit Säuren besessen hatte. Dieses Gelbwerden scheint auf einer Wasserentziehung zu beruhen.

Salpetersäure färbt den Körper in der Kälte gelb, beim Erhitzen löst er sich mit rother Farbe unter Gasentwicklung auf. Er kann aus dieser Lösung nicht mehr unverändert erhalten werden.

In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit olivengrüner Farbe auf.

Bei einer Temperatur von 100° C. erleidet diese Substanz keine Veränderung, bei höherer Temperatur schmilzt sie und erstarrt zu einem spröden, durchsichtigen Harze, das zerrieben ein blassgelbliches Pulver giebt. Wird die Temperatur über den Schmelzpunct gesteigert, so tritt Zersetzung ein, die geschmolzene Masse wird braun, bläht sich auf, und es bleibt eine voluminöse Kohle, während eine verhältnissmässig sehr geringe Menge flüchtiger Producte überdestillirt. Ganz dieselben Erscheinungen treten ein, wenn die Destillation in einem Strome von Ammoniakgas vorgenommen wird.

Alle diese Eigenschaften und das Verhalten dieses Körpers gegen verschiedene Reagentien stimmen mit den Eigenschaften und Reactionen einer Substanz überein, die Weiss in dem Kraute von *Ruta graveolens* entdeckt hat, die später von Bornträger näher untersucht wurde. Auch die Zusammensetzung ist dieselbe, welche Bornträger ermittelte. Die in den Kappern enthaltene Säure ist demnach Rutinsäure.

Wir setzen hier die bei der Analyse erhaltenen Zahlen neben jene, welche Bornträger bei der Analyse der Rutinsäure aus *Ruta graveolens* erhalten hat. Die Substanz war bei 100° C. getrocknet worden.

0·261 Substanz gaben 0·480 Kohlensäure und 0·134 Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.	Gef. v. Bornträger.
12 Aeq. Kohlenst.	= 900·0	50·00	50·15	50·34— 50·27
8 „ Wasserst.	= 100·0	5·55	5·70	5·55— 5·54
8 „ Sauerst.	= 800·0	44·45	44·15	44·11— 44·19
	1800·0	100·00	100·00	100·00—100·00

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bornträger stellte das Bleisalz der Rutinsäure dar und fand es nach der Formel $C_{12}\ H_6\ O_6 + Pb\ O$ zusammengesetzt.

Das Bleisalz, welches wir durch Fällen einer Lösung von Rutinsäure in Weingeist mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung darstellten, gab folgende Zahlen bei der Analyse, die mit der bei 100° C. getrockneten Substanz angestellt wurde.

0·659 Substanz gaben 0·695 Kohlensäure und 0·183 Wasser.

0·260 Substanz gaben 0·116 Bleioxyd.

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung

		berechnet	gefunden
36 Aeq.	Kohlenstoff = 2700·0	28·85	28·75
22 „	Wasserstoff = 275·0	2·95	3·09
22 „	Sauerstoff = 2200·0	23·51	23·54
3 „	Bleioxyd = 4183·5	44·69	44·62
	9358·5	100·00	100·00

Die Formel $C_{36}\ H_{23}\ O_{22} + 3Pb\ O$ ist zu betrachten als $(C_{12}\ H_8\ O_8, Pb\ O) + 2(C_{12}\ H_7\ O_7, Pb\ O)$.

Wir kommen jetzt auf die Flüssigkeit zurück, aus welcher sich die Rutinsäure abgeschieden hatte. Das Decoct der Kappern, aus welchem die Rutinsäure beim Erkalten krystallisirt, ist braun gefärbt von einer kleinen Menge eines harzartigen Körpers. Man dampft diese Flüssigkeit bei einer, nicht bis zum Kochen gehenden Temperatur in flachen Schalen ein, bis sie schwache Syrupconsistenz angenommen hat. Es scheidet sich braungefärbte, unreine Rutinsäure in kleiner Menge ab. Man bringt die Masse auf ein Leinwandfilter und versetzt die durchgegangene Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volum Alkohol. Es scheidet sich eine Gallerte aus, so dass die Flüssigkeit dadurch erstarrt. Man erhitzt darauf bis zum Kochen, wodurch sich die Gallerte zusammenzieht, und trennt sie durch ein Filtrum von der Flüssigkeit.

Diese gelatinöse Substanz ist in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol, wird durch Bleizuckerlösung aus ihrer wässerigen Lösung in voluminösen, gallertigen Flocken gefällt. Sie enthält eine kleine Menge Pflanzenschleim, der durch Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker übergeführt werden kann. Beim Verbrennen hinterlässt sie eine grosse Menge Asche.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wir führen hier das Resultat der Analyse dieser Substanz an, ohne auf die berechnete Formel dieser nicht vollkommen reinen Substanz einen Werth zu legen. Sie soll nur zeigen, dass diese Substanz in die Classe der Pectinverbindungen zu reihen ist. Bei 100° C. getrocknet gaben

0·433 Substanz 0·508 Kohlensäure und 0·209 Wasser,

0·200 Substanz hinterliessen 0·021 Asche oder 10·5 pCt.

Dies gibt nach Abzug der Asche berechnet folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.		Gefunden nach Abzug der Asche.
56 Aeq. Kohlenstoff	—	4200·0	35·90	35·74
56 „ Wasserstoff	—	700·0	5·98	5·99
68 „ Sauerstoff	—	6800·0	58·12	58·27
		11700·0	100·00	100·00

$$\underbrace{C_{56}\ H_{56}\ O_{68}}_{\text{Rohe Gallerte.}} = \underbrace{C_{28}\ H_{21}\ O_{25}}_{\text{Pectinige Säure.}} + \underbrace{C_{28}\ H_{19}\ O_{27}}_{\text{Ueberpectinsäure.}} + 16\ \text{Aeq.}$$

Um die Gallerte zu reinigen, wurde ihre wässerige Lösung mit Salzsäure versetzt, gekocht, die Gallerte mit Alkohol ausgefällt und mit Alkohol ausgewaschen. Um das Auswaschen so vollständig als möglich zu bewerkstelligen, wurde die mit Alkohol gefällte Gallerte auf Leinwand gebracht und ausgepresst, in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und wieder zwischen Leinwand gepresst, und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis der Alkohol salpetersaure Silberoxydlösung nicht mehr trübte.

Die so gereinigte Gallerte, wurde bei 100° C. getrocknet, der Analyse unterworfen.

0·333 Substanz gaben 0·4825 Kohlensäure und 0·163 Wasser 0·440 Substanz liessen 0·018 Asche, d. i. 4·09 pCt.

Dies entspricht auf 100 Theile berechnet nach Abzug der Asche folgender Zusammensetzung und Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
28 Aeq. Kohlenstoff	= 2100·0	41·27	41·16
23 „ Wasserstoff	= 287·5	5·65	5·66
27 „ Sauerstoff	= 2700·0	53·08	53·18
	5087·5	100·00	100·00

$$\underbrace{C_{28}\ H_{23}\ O_{27}}_{\text{Gereinigte Gallerte.}} = \underbrace{C_{28}\ H_{21}\ O_{25}}_{\text{Pectinige Säure.}} + 2\ \text{Aeq.}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es ist nicht ohne Interesse zu sehen, dass diese, in die Pectinreihe gehörigen Körper, in den Blüthenknospen sich vorfinden, da in den Früchten ihr Vorkommen so häufig ist.

Die Kelchblätter der Kappern sind mit weissen Punkten besetzt, die man auf den ersten Blick für Wachs halten könnte. Diese Punkte bestehen aus Rutinsäure, sie verschwinden bei Behandlung mit heissem Wasser, welches die Rutinsäure löst.

Die Eigenschaften der Rutinsäure kommen in vielen Punkten mit denen der schwachen Säuren überein, die wir in den Flechten antreffen. Die Fähigkeit der Rutinsäure mit Alkalien und alkalischen Erden gelbe Verbindungen zu liefern, die an der Luft unter Sauerstoff-Absorption braun werden, die Eigenschaft derselben mit Eisenoxydsalzen eine grüne Färbung zu geben, mit Bleioxyd gelbe unlösliche Verbindungen zu liefern, bringen die Rutinsäure in eine wahrscheinliche Beziehung zu den Gerbsäuren, die in der Familie der Rubiaceae vorkommen.

Diese Säuren gehen unter Einwirkung kräftiger Agentien in Verbindungen über, die weniger Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, als die Säuren. Während in den Säuren auf 14 Aeq. Kohlenstoff 8 Aeq. Wasserstoff enthalten sind, finden sich in diesen abgeleiteten Verbindungen 12 Aeq. Kohlen und 6 Aeq. Wasserstoff, verbunden mit 5 oder 6 Aequivalenten Sauerstoff. Diese Säuren lassen sich als gepaarte Verbindungen eines Kohlenhydrates mit einem Körper betrachten, der eine der Rutinsäure ganz ähnliche Zusammensetzung besitzt. Die Eigenschaften dieser Säuren, die Fähigkeit, gelbe unlösliche Salze mit Bleioxyd zu bilden, lösliche mit den Alkalien, Eisenoxydsalze grün zu färben, würden offenbar von den, mit einem Kohlenhydrat gepaarten, der Rutinsäure ähnlichen Körpern abzuleiten sein.

Das Wasser, womit die Kappern von der grössten Menge Essigsäure und viel Kochsalz befreit wurden, enthält beinahe die ganze Menge des Stoffes, welchem die Kappern ihren eigenthümlichen Geruch verdanken.

Das Waschwasser von zehn Pfunden Kappern wurde im Sandbade destillirt, bis der dritte Theil übergegangen war. Das Destillat enthielt Essigsäure, welche leicht weggenommen werden konnte. Es zeigte sich keine Spur eines flüchtigen Oeles auf dem Wasser, welches einen durchdringenden scharfen und knoblauchartigen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Geruch besass, wohl aber schwammen Flocken einer festen Substanz auf dem Wasser und lagen auf dem Boden des Gefässes, sie betrugen aber kaum mehr als einen Gran dem Gewichte nach, zu wenig, um eine Untersuchung möglich zu machen. Eine Untersuchung der übrigen Bestandtheile wird durch das viele Salz und die Essigsäure so umständlich, dass wir davon abstanden.

Wenn einige Centner von *Capparis spinosa* (die ganze Pflanze), die bestellt wurden, angelangt sein werden, wird die Untersuchung dieser Pflanze sogleich fortgesetzt werden, um die Lücken auszufüllen, welche sich in der obigen Arbeit finden.

Prag den 25. November 1851.

P. S. Dieser Arbeit wird eine Anzahl von Untersuchungen über eine Reihe von Substanzen folgen, welche ich mit dem Namen von Genussmitteln bezeichnen möchte, da sie von den Menschen genossen werden, ohne dass sie als Nahrungsmittel zu betrachten sind, schon der geringen Menge wegen, in der sie verzehrt werden.

Das w. M., Hr. Prof. Brücke, überreichte nachstehende Abhandlung der Herren Lichtenfels und Fröhlich: „Ueber den Puls als ein Symptom, sowie als numerisches Maass der physiologischen Arzeneiwirkung."

Eine frühere Abhandlung, welche unser verehrter Lehrer in der Physiologie der Akademie übergab, hatte den Puls zu ihrem Gegenstande, in soferne dieser eine veränderliche Naturerscheinung darstellt, nach den allgemeinen Ursachen und Regeln dieser Veränderlichkeit. Seit jener Zeit sind nun ein und ein halbes Jahr verflossen, und indem wir in diesen Blättern uns nochmals demselben Gegenstande zuwenden, geschieht dies in einer etwas veränderten Richtung. Wir beabsichtigen diesmal, einen speciellen Fall aus der Lehre vom Pulse in Betrachtung zu ziehen, dessen Darlegung von der Kenntniss der Normal-Verhältnisse des Pulses unabhängig ist, dessen Auffindung aber ohne praktische Vertrautheit mit diesen nicht möglich gewesen wäre. Wir verfolgen hier den Gang des Pulses von zwei Gesichtspuncten aus, einmal in sofern, als seine Form ein in vieler Beziehung merkwürdiges phar-

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1851

Band/Volume: 07

Autor(en)/Author(s): Rochleder Friedrich, Hlasiwetz Heinrich Hermann

Artikel/Article: Untersuchung der Blüthenknospen von Capparis spinosa 817-824