

Über einige Bestandtheile der Früchte von *Cerasus acida* Borckh.

Von dem w. M. Dr. **Friedrich Rochleder.**

Die in den folgenden Zeilen mitgetheilten Erfahrungen schließen sich an jene an, welche sich in den Sitzungsberichten der k. Akademie, Bd. LIX. II. Abth. April-Heft. Jahrg. 1869 unter dem Titel: Über einige Bestandtheile der Blätter und Rinde von *Cerasus acida* abgedruckt finden.

Der frisch gepreßte Saft von Weichseln wurde mit dem andert-halbfachen Volum von Weingeist (90 Pct. Alkoholgehalt) vermischt, filtrirt und das Filtrat mit Bleizuckerlösung versetzt. Die käsigen Flocken, welche sich ausscheiden, vermindern mit Wasser zusammengebracht, ihr Volum bedeutend und verwandeln sich in ein Haufwerk von Krystallen. Dieser krystallinische Niederschlag gibt in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, Schwefelblei und eine sauer schmeckende, farblose Flüssigkeit, die beim Verdunsten im Wasserbade einen syrupdicken Rückstand läßt, der über Schwefelsäure unter einer Glocke bald zu Krystallen erstarrt. Diese lösen sich in etwas Alkohol und Wasser enthaltendem Äther unter Zurücklassen von sehr wenig Substanz auf. Die ätherische Lösung, im Wasserbade der Destillation unterworfen, läßt einen farblosen, stark sauer schmeckenden, syrupdicken Rückstand, der im Vacuo über Schwefelsäure bald zu einer Krystallmasse erstarrt. Alle Eigenschaften sprechen dafür, daß diese Säure Äpfelsäure sei.

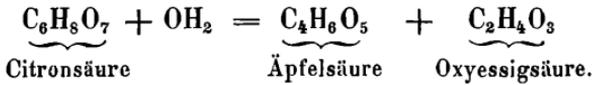
Es wurde noch zum Überfluß eine Analyse dieser Säure ausgeführt.

0·3234 gaben 0·4238 Kohlensäure und 0·1341 Wasser.

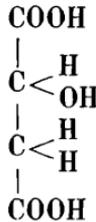
	<u>Berechnet</u>	—	<u>Gefunden</u>
C ₄	35·82	—	35·74
H ₆	4·48	—	4·61
O ₅	59·70	—	59·65
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>		<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
	100·00	—	100·00.

In der Rinde und namentlich in bedeutender Menge in den Blättern des Weichselbaumes findet sich Citronsäure, aus der die Äpfelsäure der Früchte entstanden sein muß.

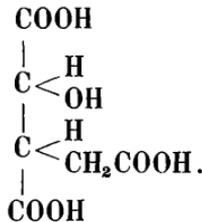
Zwischen Äpfelsäure und Citronsäure läßt sich ein einfacher Zusammenhang denken.



Schreibt man die Formel der Äpfelsäure:



so ist die Formel der Citronsäure dieser Ansicht entsprechend:



Ich habe einige Versuche über die Einwirkung der Monochlor-Essigsäure auf Äpfelsäure angestellt und werde später darüber berichten.

Vorausgesetzt, daß Citronsäure in Äpfelsäure und Oxyessigsäure zerfallen kann, würde die Letztere im Stoffwechsel wohl bald zu Essigsäure werden und wir finden ein Essigsäurederivat in den Weichseln neben der Äpfelsäure. Diese Acetylverbindung ist der rothe Farbstoff der Weichseln.

Der mit Alkohol gemischte, durch Bleizuckerlösung gefällte Saft gibt mit Bleiessig einen blauen Niederschlag. Die zuerst fallende Menge wird beseitigt. Die später fallenden Mengen werden abfiltrirt. In dem nunmehr blauen Filtrate bringt Ammoniak anfangs einen blauen, dann grünlich blauen, später blaß grünliche, zuletzt fast weiße Niederschläge hervor. Die grünlich blauen können durch Zusatz von wenig Essigsäure rein blau werden.

Die blauen Niederschläge sind Bleiverbindungen des rothen Farbstoffes. Sie lösen sich mit blutrother Farbe in Essigsäure haltendem Wasser auf. Mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure behandelt, geben sie schwefelsaures Blei und eine prachtvoll rothe Flüssigkeit, die erhitzt ein schön rothes Pulver ausscheidet.

Wird die etwas Schwefelsäure enthaltende, vom schwefelsauren Blei abfiltrirte rothe Lösung mit einer hinreichenden Menge der blauen Bleiverbindung gemischt und einige Stunden in Berührung gelassen und hierauf filtrirt, so erhält man eine violette Flüssigkeit, die Auflösung des neutralen Bleisalzes des rothen Farbstoffes. Beim Verdunsten dieser Flüssigkeit im Vacuo über Schwefelsäure bleibt ein fast schwarzer Rückstand, der sich zu einem violetten Pulver zerreiben läßt, das in Wasser sich mit violetter Farbe löst. Aus dieser Lösung fällt Alkohol die Verbindung in violetten Flocken aus.

0·3383 dieser Verbindung gaben 0·5515 Kohlensäure und 0·1526 Wasser.

0·7632 gaben 0·0848 Bleioxyd, entsprechend 11·11 Pct. Bleioxyd oder 10·31 Blei.

Auf 100 Theile berechnet entspricht dieses Resultat folgender Zusammensetzung

		Berechnet	Gefunden
C_{74}	= 888	— 44·56	— 44·46
H_{98}	= 98	— 4·92	— 5·01
O_{50}	= 800	— 40·14	— 40·22
Pb	= 207	— 10·38	— 10·31
		— 100·00	— 100·00

Für die bleifreie Substanz gibt dieses Salz die Formel



Dieser rothe Farbstoff spaltet sich durch die Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure in ein Kohlehydrat und ein zweites Product, welches eine rothe Farbe besitzt und die größte Ähnlichkeit mit dem rothen Spaltungsproducte des Kastaniengerbstoffes zeigt.

Eine Quantität des blauen, oben erwähnten Bleisalzes wurde mit verdünnter, überschüssiger Schwefelsäure behandelt, die hochrothe Flüssigkeit von dem schwefelsauren Blei abfiltrirt und über Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht. Nach vierzehntägigem Verweilen wurde die rückständige, dicke, in Fäden ziehbare Masse mit Wasser behandelt. Es blieb ein rother in Wasser unlöslicher Rückstand, der durch ein Filter von der noch rothen, sauren Flüssigkeit getrennt wurde. Mit Wasser gewaschen, zuerst im Vacuo über Schwefelsäure, dann bei 117° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gab dieses rothe Spaltungsproduct bei der Analyse folgende Daten:

0.2241 gaben 0.5009 Kohlensäure und 0.0883 Wasser, oder auf 100 Theile berechnet:

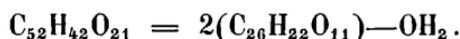
	<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
C_{26} =	312 — 61.18	— 60.96
H_{22} =	22 — 4.31	— 4.38
O_{11} =	176 — 34.51	— 34.66
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
	510 — 100.00	— 100.00.

Eine andere Quantität des blauen Bleisalzes wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die rothe Flüssigkeit vom schwefelsauren Blei abfiltrirt und nach Zusatz von etwas Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, während zur Abhaltung des Sauerstoffes ein Strom von Kohlensäure durch die kochende Flüssigkeit geleitet wurde. Es setzte sich alsbald ein rothes Pulver ab, dessen Menge beim Erkalten der Flüssigkeit zunahm. Es wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen. Es wurde zuerst im Exsiccator über Schwefelsäure, dann bei 110° C. in einem Strom von Kohlensäure getrocknet.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.1758 gaben 0.4000 Kohlensäure und 0.0679 Wasser, oder in 100 Theilen:

	Berechnet		Gefunden
$C_{52} =$	624	— 62·27	— 62·05
$H_{42} =$	42	— 4·19	— 4·31
$O_{21} =$	336	— 33·54	— 33·64
	1002	— 100·00	— 100·00



Ein anderes Quantum von der blauen Bleiverbindung des rothen Farbstoffes wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerrieben, die breiartige Masse auf ein Filter zum Abtropfen gebracht und der Filterinhalt mit Alkohol ausgewaschen. Die schön kirschrothe, alkoholische Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt und längere Zeit zum Sieden erhitzt. Es bildete sich eine gelatinöse, schön rothe Masse, die abfiltrirt, mit Alkohol und Wasser gewaschen und bei 118° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, zur Analyse verwendet wurde. Zerrieben ist dieser Körper ein blutrothes Pulver.

0·1814 gaben 0·4146 Kohlensäure und 0·0773 Wasser, oder in 100 Theilen:

	Berechnet		Gefunden
$C_{28} =$	336	— 62·45	— 62·33
$H_{26} =$	26	— 4·83	— 4·74
$O_{11} =$	176	— 32·72	— 32·93
	538	— 100·00	— 100·00



Das rothe Spaltungsproduct des Weichselfarbstoffes wurde mit dem dreifachen Gewichte Ätzkali geschmolzen, die Schmelze in schwefelsäurehaltendem Wasser gelöst und die Lösung der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt neben Spuren von Ameisensäure, eine ansehnliche Menge von Essigsäure.

Der Destillationsrückstand wurde von einigen dunklen Harzklümpchen durch Filtriren getrennt und mit Äther geschüttelt. Der Ätherauszug wurde der Destillation im Wasserbade unterworfen, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung gefällt. Die von dem Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung

gefällt. Diese Fällung wurde mit dem früher erhaltenen Bleisalze vereinigt. Die von dem Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthielt kein Phloroglucin oder Isophloroglucin, sondern nur Spuren von Äscylsäure (Protocatechus.), die aus dem Bleisalze leicht rein dargestellt werden konnte.

Das rothe Spaltungsproduct des Weichselroth zerfällt also durch Ätzkali in Essigsäure und Äscylsäure.

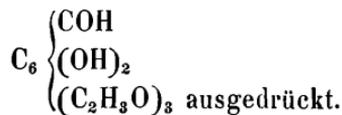
Das rothe Spaltungsproduct entsteht, wie schon weiter oben angedeutet wurde, neben einem Kohlehydrat. Man kann sich von der Bildung desselben leicht überzeugen. Wird die mit Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung des rothen Farbstoffes längere Zeit im Sieden erhalten, während ein Strom von Kohlensäure hindurchstreicht, dann zum Erkalten gestellt und vierundzwanzig Stunden an einem kühlen Orte stehen gelassen, von dem Ausgeschiedenen abfiltrirt und mit kohlenurem Baryt versetzt, von schwefelsaurem Baryt abfiltrirt und das Filtrat über Schwefelsäure in der Leere verdunstet, so bleibt ein Rückstand, aus dem durch Zusatz von Alkohol ein Niederschlag von Zuckerbaryt fällt, der sich in Wasser löst und durch Verdunsten dieser Lösung im Vacuo als weiße, amorphe, spröde Masse zurückbleibt. Weder die Barytverbindung noch der Zucker konnten krytallisirt erhalten werden. Er reducirt Fehling'sche Flüssigkeit so leicht wie Traubenzucker.

Diese Daten sprechen dafür, daß der rothe Farbstoff der Weichseln = $C_{37}H_{50}O_{25}$ anzusehen ist als eine Verbindung von $C_{13}H_{12}O_6 + 2(C_{12}H_{22}O_{11}) - 3 OH_2$.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure sollte demnach $C_{13}H_{12}O_6$ und $2(C_{12}H_{22}O_{11})$ gebildet werden ¹⁾. Aber das Kohlehydrat $C_{12}H_{22}O_{11}$ zerfällt unter Aufnahme von OH_2 in $2(C_6H_{12}O_6)$ und aus $2(C_{13}H_{12}O_6)$ entsteht unter Austritt von OH_2 die Verbindung $C_{26}H_{22}O_{11}$.

Der Bestandtheil $C_{13}H_{12}O_6$ ist seiner Zersetzung in Essigsäure und Äscylsäure durch Alkali zufolge ein dreifach acetylrter Äscylsaurealdehyd und seine Zusammensetzung durch die Formel

¹⁾ Ob das Kohlehydrat $C_{12}H_{22}O_{11}$ Rohrzucker und somit das daraus entstehende $C_6H_{12}O_6$ Invertzucker sei, konnte wegen zu geringer Menge von Material nicht entschieden werden.



In allen Eigenschaften sowie in der Zusammensetzung herrscht eine außerordentliche Ähnlichkeit zwischen den rothen Körpern, welche aus dem Farbstoff der Weichseln einerseits und dem Gerbstoff der Roßkastanien andererseits durch Einwirkung von Mineralsäuren in der Wärme entstehen. Beide sind Derivate des Äscylaldehydes, der rothe Körper aus Kastaniengerbstoff ist die Phloroglucinverbindung dieses Aldehydes, der hier in Rede stehende Körper enthält um $C_6H_6O_3$ mehr als der Aldehyd der Äscylsäure, als ob Phloroglucin zu seinen Elementen hinzugetreten wäre, was jedoch nicht der Fall ist, da aus dem Vorhergesagten sich ergibt, daß 3H durch 3 (C_2H_3O) ersetzt sind.

Es geht aus den angegebenen Versuchen mit Sicherheit hervor, daß der rothe Farbstoff der Weichseln als Derivat des Äscylsäurealdehydes ein Product der Umwandlung des Gerbstoffes ist, der sich in den unreifen Früchten findet und den zusammenziehenden Geschmack derselben verursacht. Das Chlorophyll hat keinen Antheil an der Bildung des rothen Farbstoffes. Die Annahme besonderer Chromogene in den unreifen Früchten ist überflüssig. Wie bei den Weichseln wird es sich bei anderen Früchten finden. Der rothe Farbstoff der Weichseln scheint in vielen anderen Früchten vorzukommen. Der Farbstoff der Früchte von *Sambucus nigra* scheint damit identisch zu sein. Zerquetschte reife Früchte von *Sambucus nigra* geben an Äther soviel Chlorophyll ab, als unreife. Der rothe Farbstoff, der in Äther unlöslich ist, gibt mit Blei eine blaue Verbindung, aus welcher er abgeschieden werden kann. Das Chlorophyll hat auch hier keinen Antheil an der Bildung des rothen Pigmentes beim Reifen der Früchte.

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: 1870

Band/Volume: [61_2](#)

Autor(en)/Author(s): Rochleder Friedrich

Artikel/Article: [Über einige Bestandtheile der Früchte von *Cerasus acida* Borckh. 19-25](#)