

reifen C. (Schicht III. zeigt wenig verdickte Zellen, und die Zellen der Schicht II. haben keine Verdickungsleisten und richten sich nur unter dem Einfluss energischer Quellungsmittel auf), indessen lässt eine eingehende Vergleichung zahlreiche Uebergänge auffinden. Ferner fehlt das Mark auch keineswegs, sondern ist nur stark zusammengepresst, da die Zellwände desselben noch nicht die schliessliche Stärke und damit die so charakteristische Elasticität erlangt haben.

---

### Erklärung der Abbildungen.

A. Querschnitt durch eine reife Samenschale; die Bezeichnung der Schichten entspricht den Nrn. des Textes.

a. Zellen der Schicht I. vom Rande des Samens.

b. Epidermiszellen, isolirt und im Durchschnitt.

c. Zellen der Schicht III.

d. Querschnitte durch den Riss  $\alpha$ . eines reifen Samens (die schraffierte Stelle wird mit Chlorzinkjod nicht gebläut),  $\beta$  eines unreifen Samens.

e.  $\alpha$ . Tangentialschnitt durch Schicht IV.  $\beta$ . eine isolirte Zelle von oben,  $\gamma$ . von der Seite (halbschematisch),  $\delta$ . Mischformen zwischen III. und IV. vom Rande des Samens.

f. Zellen der Schicht V.

g. Zellen der Schicht VII.

h. Zellen der Schicht IX.

i. Querschnitt durch VIII—X. stärker ( $600\times$ ) vergrössert.

k. Querschnitt durch I—IV. eines unreifen Samens.

---

## Arbeiten aus dem pharmaceutischen Institute der kaiserl. Universität Dorpat.

### Beiträge zur Chemie der Nymphaeaceen.

Von Mag. Wilhelm Grüning.

Unter den bei uns einheimischen Nymphaeaceen haben Nymphaea alba und Nuphar luteum am häufigsten Anwendung als Volks-Arzneimittel gefunden, ohne dass sie als solche sich allgemein Eingang verschafft hätten. Aus der Zahl der officinellen Gewächse, zu welchen man diese Pflanzen früher zählte, wurden sie schon am Anfange dieses Jahrhunderts gestrichen, dagegen

erregte ihr Gehalt an Gerbsäure schon um dieselbe Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker, welche sie als Ersatz für andere gerbstoffhaltige Materialien zum Färben empfahlen. Im Jahre 1821 veröffentlichte Morin<sup>1</sup> eine Untersuchung der Rhizome der *Nymphaea alba*, die jedoch in neuerer Zeit nicht wiederholt wurde, auch keine Nachahmung in Bezug auf die anderen Theile der Pflanze, so wie auf die anderen Repräsentanten der Familie fand.

In seinem Aufsätze „über Beziehungen zwischen chemischen Bestandtheilen und botanischen Eigenthümlichkeiten der Pflanzen“<sup>2</sup> erwähnt Dragendorff eines von ihm aus der *Nymphaea alba* erhaltenen Alkaloides, indem er die weitere Verfolgung des Gegenstandes in Aussicht stellte.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Dragendorff habe ich nachfolgende Arbeit unternommen, deren Zweck es war, einen Einblick in die Chemie, der bei uns am reichlichsten vertretenen, Nymphaeaceen — *Nymphaea alba* und *Nuphar luteum* — zu verschaffen. Zu diesem Zwecke habe ich qualitative und quantitative Versuche mit verschiedenen Theilen dieser Pflanzen angestellt und schliesslich die sie charakterisirenden Bestandtheile einer näheren Prüfung unterzogen.

Die quantitativen Untersuchungen habe ich mit Wurzeln, Rhizomen und Samen der *Nymphaea alba*, so wie mit Rhizomen und Samen des *Nuphar luteum* ausgeführt, wozu mir die Materialien von Herrn Prof. Dr. Dragendorff in freundlichster Weise überlassen wurden. Dieselben waren sämmtlich in ein und demselben Jahre im nördlichen Livland eingesammelt worden. Die zur Darstellung der Gerbsäuren und Alkaloide nöthigen grösseren Mengen habe ich in Kurland eingesammelt.

Der grosse Wassergehalt der frischen Rhizome machte das Trocknen ohne Anwendung von Wärme unmöglich, da schon nach kurzer Zeit Schimmelbildung eintrat. Sie wurden daher, in Scheiben geschnitten, der Temperatur von 40—50° im Trockenofen ausgesetzt. Die Samen wurden lufttrocken angewendet.

### I. Feuchtigkeit und Asche.

Die Berechnung des Feuchtigkeitsgehaltes geschah nach dem Trocknen bei 110° C. bis zum constanten Gewichte. Der Rück-

1) Journal de Pharmacie 1821. October pag. 450.

2) Pharm. Zeitschrift für Russland 1879. pag. 514.

stand wurde zur Bestimmung des Aschengehaltes benutzt. Die Resultate sind in der Tabelle, welche ich der besseren Uebersicht wegen aus den Resultaten der quantitativen Analysen zusammengestellt habe, angegeben.

Da das Schmelzen der aus den Rhizomen des Nuphar luteum erhaltenen Asche einen grossen Reichthum an Alkali vermuthen liess, so nahm ich eine diesbezügliche Untersuchung vor, indem ich mich dabei der indirecten Analyse bediente. 0,9332 g. Asche gaben 0,5283 g. Alkalisulfate mit 0,2520 g.  $\text{SO}^3$ . Es berechnen sich danach 4,63 %  $\text{Na}^2\text{O}$  und 32,15 %  $\text{K}^2\text{O}$ .

## II. Fett und Harz.

a) Die Bestimmung des Fettes geschah durch directe Behandlung der fein gepulverten Substanzen mit Petroleumäther bis zur Erschöpfung und Eindampfen der vereinten Auszüge.

Die bei den qualitativen Versuchen in etwas grösserer Menge aus den Rhizomen erhaltenen Fette waren von grüner Farbe und dickflüssiger Consistenz. Durch Natronlauge konnten sie leicht verseift werden. Aus den Samen des Nuphar erhielt ich ein Fett, welches bei Zimmertemperatur erstarrte, durch die Wärme der Hand sich verflüssigte, grünliche Farbe und auch beim Erkalten vollständige Durchsichtigkeit besass.

b) Mit „in Aether lösliches Harz“ sind in der Tabelle die Substanzen bezeichnet, welche aus den Rückständen von der Petroleumätherextraction durch Behandeln mit Aether in Lösung gebracht werden konnten. In den Samen des Nuphar luteum musste der Trockenrückstand des Aetherauszeuges einer Behandlung mit Wasser unterzogen werden, um die hier reichlich mit in Lösung gegangene Gerbsäure in Abzug bringen zu können. Es hatte der Aether 8,04 der in Arbeit genommenen Originalsubstanz gelöst, davon löste Wasser 5,93 % durch Bleiacetat fällbarer Gerbsäure.

## III. In Aether lösliche Substanzen.

Man hätte erwarten sollen, dass bei directer Behandlung die Menge der in Aether löslichen Substanzen stets mit der Summe derjenigen übereinstimmen sollte, welche durch Petroleumäther und Aether nacheinander in Lösung gingen. Statt dessen machten sich hierbei meistens erhebliche Differenzen bemerkbar, welche mich zu

öfteren Wiederholungen der Versuche veranlassten, um Bestätigung dieser auffallenden Resultate zu erlangen.

Durch directe Behandlung mit Aether extrahirte derselbe aus

Nuphar, Rhizome	1,24 %.
Samen	8,59 -
Nymphaea, Rhizome	2,18 -
Wurzeln	2,00 -
Samen	1,26 -

#### IV. In Alkohol lösliche Substanzen.

Durch Eindampfen, Trocknen und Wägen der aus den feingepulverten Pflanzentheilen mittelst absolutem Alkohol dargestellten Auszüge wurde eine summarische Bestimmung der in Alkohol löslichen Stoffe ausgeführt. Letztere wurden darauf mit Wasser behandelt, ein Theil der Lösung wurde eingetrocknet, ein anderer zur Bestimmung der Gerbsäure benutzt, wobei ich mich der Sackur'schen <sup>1</sup> Methode bediente, welche auf Fällung mittelst Kupferacetat beruht. Die Resultate waren folgende:

	Summe der in Alkoh. lösl. Stoffe,	in Wasser lösl. Stoffe,	Gerbsäure
Nuphar, Rhizome	6,56 %	3,65 %	0,41 %
Samen	14,39 -	9,80 -	9,47 -
Nymphaea, Rhizome	16,99 -	12,43 -	11,02 -
Wurzeln	3,98 -	1,71 -	0,43 -
Samen	2,56 -	0,87 -	0,12 -

Von der Gesamtmenge der in Alkohol löslichen Stoffe wurden die für „Fett, in Aether lösliches Harz (II) und in Wasser lösliche Stoffe“ gefundenen Werthe abgezogen, die erhaltenen Zahlen für „in Aether unlösliches Harz und Phlobaphen“ in Rechnung gebracht.

Die qualitativen Untersuchungen der in Alkohol löslichen Stoffe führten zur Ermittlung von Alkaloiden, eigenthümlichen Gerbsäuren und Phlobaphenen, über die ich später näheres im Zusammenhange berichte. Die Samen der beiden Pflanzen habe ich auf „in Weingeist lösliche, in Wasser unlösliche Eiweisssubstanzen geprüft und die Abwesenheit solcher constatiren können.

Die Rückstände von der Extraction mit Alkohol wurden einer Behandlung mit Wasser unterzogen und die Menge der darin lös-

1) Gerberzeitung. Bd. 31. pag. 32.

lichen Stoffe durch Eindampfen der vereinigten Auszüge bestimmt. Sie betrug bei

Nuphar, Rhizome	12,00 %	Nymphaea, Rhizome	7,69 %
Samen	2,03 -	Wurzeln	25,17 -
		Samen	4,32 -

#### V. In Wasser lösliche Stoffe.

Je 20 g. der fein gepulverten Pflanzentheile wurden mit 400 C.C. Wasser 1 — 2 Tage bei Zimmertemperatur macerirt, dann unter Vermeidung einer Verdunstung filtrirt. Ein Theil des Filtrates wurde eingedampft, getrocknet und gewogen, darauf die in ihm enthaltenen Aschenbestandtheile durch Verbrennen bestimmt.

Die Resultate waren folgende:

	In Wasser lösl. Stoffe,	Asche darin
Nuphar, Rhizome	17,58 %	1,92 %
Samen	6,38 -	0,83 -
Nymphaea Rhizome	24,60 -	2,32 -
Wurzeln	29,24 -	3,40 -
Samen	7,90 -	1,33 -

Ein anderer Theil des Auszuges wurde mit Alkohol versetzt, die dadurch fällbaren Substanzen bestimmt und die nach dem Verbrennen resultirende Asche in Abrechnung gebracht.

Wie aus qualitativen Versuchen hervorging, bestanden die durch Alkohol gefällten Substanzen grösstentheils aus Schleim, welcher durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Zucker übergeführt werden konnte. Mit dem aus den Rhizomen der *Nymphaea alba* erhaltenen Niederschlage habe ich eine Bestimmung des Stickstoffs nach Varrentrapp-Will vorgenommen. Es berechnete sich aus dieser Analyse der Gehalt an Schleim in den Rhizomen der *Nymphaea* auf 3,62 % und derjenige an in Wasser löslichem Eiweiss auf 0,11 %.

Das Filtrat vom Alkoholniederschlage wurde durch Abdunstenlassen vom Alkohol befreit. Ein kleinerer Theil der Flüssigkeit diente zur Bestimmung der Gerbsäure mittelst Kupferacetat. Der grössere Theil wurde mit Bleiacetat versetzt und die Menge der im Niederschlage enthaltenen, verbrennlichen Substanzen bestimmt, hiervon wurde die für Gerbsäure ermittelte Zahl abgezogen und der Rest für Pflanzensäuren in Anrechnung gebracht.

Das Filtrat vom Bleiniederschlage wurde vom Bleiüberschusse durch  $\text{SH}^2$  befreit, ein Theil behufs Feststellung des Glycosegehaltes mit Fehling'scher Lösung titirt, ein anderer Theil mit Salzsäure gekocht, dann neutralisirt und auch in ihm der Gehalt an Glycose festgestellt. Nur in den Rhizomen des *Nuphar luteum* konnte auf diese Weise ein durch Salzsäure invertirbarer Körper wahrgenommen werden, welcher auf Saccharose berechnet wurde.

Qualitative Untersuchungen der in Wasser löslichen Bestandtheile, welche hauptsächlich den Zweck hatten, auch über die in den Pflanzen vorkommenden Säuren zu unterrichten, habe ich mit den Rhizomen der *Nymphaea* und des *Nuphar* ausgeführt.

200 g. der Rhizome des *Nuphar luteum* wurden bei Zimmertemperatur mit Wasser extrahirt, der Auszug durch Kupferacetat von der Gerbsäure befreit, der Ueberschuss des Kupfers durch  $\text{SH}^2$  und der Ueberschuss des letzteren durch Einblasen von Luft entfernt. Darauf wurde Bleiacetat zugesetzt und vom entstandenen Niederschlage abfiltrirt. Das Filtrat wurde behufs Entfernung des Bleiüberschusses mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether geschüttelt. Derselbe nahm dabei keine Salicylsäure auf.

Der Bleiniederschlag wurde durch  $\text{SH}^2$  zerlegt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wie vorher vom Schwefelwasserstoff befreit, darauf mit Natronlauge neutralisirt und mit Chlorcalcium und Kalkwasser versetzt. Der in verhältnissmässig reicher Menge entstehende Niederschlag enthielt die Kalksalze der Weinsäure und Oxalsäure, letzteres jedoch nur in geringer Menge. Traubensäure war nicht nachweisbar. — Das Filtrat vom Kalkniederschlage schied beim Erhitzen citronensauren Kalk ab, die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde einer fractionirten Fällung mit Alkohol unterworfen, der erste Niederschlag enthielt den Rest des Calciumcitrates, der letztere bestand aus äpfelsaurem Kalk. Um die Säure aus demselben zu isoliren, löste ich ihn in Wasser, fällte mit Bleiacetat unter Vermeidung eines Ueberschusses, zerlegte den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff und verdampfte das Filtrat vom Schwefelblei zur Trockne. Der farblose Rückstand war in Wasser leicht löslich, weshalb Fumarsäure ausgeschlossen werden muss. Die wässrige Lösung reagirte, mit Natronlauge neutralisirt, nicht gegen neutrales Eisenchlorid, woraus auf Abwesenheit der Bernsteinsäure und Benzoësäure geschlossen werden muss.

Mit den Rhizomen der *Nymphaea alba* wurde eine Untersuchung auf Pflanzensäuren in gleicher Weise wie bei Nuphar vorgenommen, nur bediente ich mich hier zur Extraction eines Gemenges gleicher Theile Wasser und Alkohol von 95° Tr., welches den Schleim nicht löst. Die Resultate waren den mit Nuphar erhaltenen wesentlich gleich. Es waren auch hier Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure und geringe Mengen Oxalsäure nachweisbar. Auf Salicylsäure, Traubensäure, Benzoëssäure, Bernsteinsäure und Fumarsäure wurde mit negativem Erfolge untersucht.

Die Rückstände von den bei den quantitativen Analysen mit Wasser extrahirten Pflanzentheilen wurden bei einer Temperatur von 30 — 40° C. getrocknet, mit Alkohol extrahirt und die Menge der darin löslichen Stoffe bestimmt. Ferner wurde eine Bestimmung der mit in Lösung gehenden Gerbsäure vorgenommen. Es wurden dafür folgende Zahlen ermittelt.

	In Alkohol lösl. St.	Gerbsäure
Nuphar, Rhizome	0,86 %	0,07
Samen	4,80 -	2,82
Nymph. Rhizome	2,47 -	0,36
Wurzeln	1,92 -	0,05
Samen	1,39 -	0,04

Vergleicht man die Summe der durch Wasser und Alkohol auf diese Weise nach einander in Lösung gehenden Substanzen mit der in IV. bei umgekehrter Reihenfolge der Extraction erhaltenen, so bemerkt man in den dafür erhaltenen Zahlen wesentliche Differenzen, die bei Nuphar derart eintraten, dass die Summe der bei vorangehender Alkohol- und nachfolgender Wasserextraction erhaltenen Mengen grösser waren, während bei allen mit *Nymphaea* ausgeführten Bestimmungen das Entgegengesetzte eintrat. Da nun in Fällen, wie sie bei Nuphar eintraten, die bei der zuletzt angewandten Reihenfolge nicht in Lösung gehenden Substanzen später durch Natronlauge aufgenommen werden, so habe ich sie, um die Uebersicht in der Tabelle nicht zu stören, von den — in Natronlauge löslichen, durch Alkohol nicht fällbaren Substanzen —, wohin sie bei anderer Behandlung nicht gelangt wären, abgezogen.

#### VI. In verdünnter Natronlauge lösliche Substanzen.

Ein Theil der nach der Behandlung mit Wasser und Alkohol rückständigen Massen wurden einer Behandlung mit 1 pro mille

Natronlauge unterzogen, ein abfiltrirter Theil des Auszuges mit Essigsäure neutralisirt und mit Alkohol versetzt. Den dadurch entstehenden Niederschlag habe ich nach Abzug der in ihm ermittelten Aschenmenge für — Metarabinsäure mit geringen Mengen Eiweiss — in Rechnung gebracht.

Aus den Rhizomen des *Nuphar luteum* habe ich die durch Alkohol fällbare Substanz in etwas grösserer Menge dargestellt, den Stickstoffgehalt bestimmt und denselben auf Eiweiss berechnet. Sie bestand nach dem Trocknen bei 105° C. aus 2,74 % Aschenbestandtheilen, 9,78 % Eiweiss und 87,48 % metarabinsäureartiger Substanz, welche durch Kochen mit verdünnter Salzsäure leicht in Zucker übergeführt werden konnte.

Das Filtrat von der Alkoholfällung wurde jedes Mal eingedampft, um die Menge der in Natronlauge löslichen, durch Alkohol nicht fällbaren Substanzen zu bestimmen. Das darin enthaltene Natronacetat wurde aus der Menge des nach dem Verbrennen des Trockenrückstandes resultirenden Natriumcarbonates berechnet. Dieselbe war stets kleiner als die aus der in Arbeit genommenen Menge Natron berechnete, es muss demnach ein Theil des Natrons in unlösliche Verbindungen mit den in der Pflanze befindlichen Stoffen übergeführt werden. Merkwürdiger Weise bestand fast bei allen in den verschiedenen Analysen sich ergebenden Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Mengen Natriumacetates eine auffallende Uebereinstimmung. Es wurden statt 0,1025 g. Natriumacetat gewöhnlich 0,045 — 0,048 g. ermittelt, nur bei der Analyse der Wurzeln der *Nymphaea* resultirten 0,0265 g.

## VII. Stärke.

Die Rückstände von der Natronlaugeextraction wurden behufs Verkleisterung der Stärke mit Wasser aufgekocht, dann 4 Stunden mit einer kleinen Menge Diastase bei 40° C. digerirt, ein Theil abfiltrirt, Salzsäure bis zum Gehalte von 4 % zugegeben und 3 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Die Menge des durch diese Behandlung aus der Stärke entstandenen Zuckers wurde mittelst Fehling'scher Lösung bestimmt und in Stärke umgerechnet.

## VIII. Pararabinartige Substanz.

Die nach der Entfernung der Stärke rückständigen Massen wurden einen Tag mit 1 procentiger Salzsäure macerirt, dann



schnell aufgekocht und filtrirt. Im Filtrate wurden die durch Alkohol fällbaren Substanzen bestimmt und nach Abzug der in ihnen enthaltenen Aschenmengen für pararabinartige Substanz in Rechnung gebracht. In den Samen fehlte diese Substanz ganz, aus den Rhizomen des Nuphar, worin sie am reichlichsten enthalten ist, habe ich sie in etwas grösserer Menge dargestellt. Sie war stickstofffrei. Eine Verunreinigung durch Eisen, welches mit gefällt wurde, konnte durch Waschen mit salzsäurehaltigem Alkohol entfernt werden. Von dem Pararabin Reichardts unterschied sie sich dadurch, dass sie durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Zucker übergeführt werden konnte.

### IX. Untersuchungen auf Thomon's Holzgummi

wurden mit den Rhizomen beider Pflanzen vorgenommen, in beiden Fällen mit negativem Resultate. Es wurden die successive mit Wasser, Alkohol, verdünnter Natronlauge, Diastase und Salzsäure behandelten Rhizome einer weiteren Extraction mit 5 procentiger Natronlauge unterworfen. In dem durch Glaswolle filtrirten Auszuge entstand beim Neutralisiren mit Salzsäure und Zusatz von Alkohol auch nach längerem Stehen kein Niederschlag.

### X. Stickstoffhaltige Substanzen.

In allen zur Untersuchung dienenden Pflanzentheilen wurde die Gesamtmenge des Stickstoffs nach der Methode Varrentrapp-Will bestimmt, wobei das Ammoniak in Salzsäure geleitet, der Ueberschuss desselben abgedampft und im resultirenden Chlorammonium das Chlor mit  $\frac{1}{10}$  normal Silberlösung titirt wurde. Aus der gefundenen Stickstoffmenge wurde der Gehalt an Eiweiss berechnet, indem das Verhältniss zu demselben mit 1 : 6,25 angenommen wurde.

Ammoniak- und Salpetersäurebestimmungen habe ich nur mit den Rhizomen vorgenommen.

Bei der Ammoniakbestimmung bediente ich mich der Schlösing'schen Methode, durch welche in den Rhizomen des Nuphar nur 0,0036 %  $\text{NH}^3$  nachgewiesen werden konnte. In den Rhizomen der Nymphaea war kein Ammoniak nachweisbar.

Bei der Salpetersäurebestimmung bediente ich mich der Methode von Franz Schulze, welche darauf gründet, dass Aluminium

mit Kalilauge Wasserstoff entwickelt, welches bei Gegenwart der Salpetersäure dazu verbraucht wird, dieselbe zu Ammoniak zu reduciren.

Aus dem wässrigen Auszuge des Rhizoms der Nymphaea wurden die organischen Substanzen durch übermangansaures Kali zerstört und der Ueberschuss des letzteren durch Ameisensäure entfernt.

Das Wasserstoffdeficit, welches durch Reduction der Salpetersäure in einem 0,5 g. Originalsubstanz entsprechenden Auszuge entstand, betrug im Mittel aus 2 Analysen 1,025 C.C., auf trockenen Zustand, 0° C. und 760 mm. Druck reducirt. Berechnet man die Salpetersäure, welche durch diese Menge Gases in Ammoniak übergeführt worden ist, so ergiebt sich der Gehalt daran in den Rhizomen der Nymphaea auf 0,124 %.

In den Rhizomen des Nuphar luteum war keine Salpetersäure nachweisbar.

#### XI. Zellstoff und verwandte Substanzen.

Die successive mit Wasser, Alkohol, verdünnter Natronlauge, Diastase und Salzsäure behandelten Pflanzentheile wurden der Einwirkung von frisch bereitetem Chlorwasser ausgesetzt und die Rückstände zuerst mit Wasser, darauf mit verdünnter Natronlauge und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen. Den dabei entstandenen Gewichtsverlust, welcher durch Wägen der getrockneten Substanzen vor und nach der Behandlung ermittelt wurde, habe ich nach Abzug der in X ermittelten Eiweissmenge für Lignin und incrustirende Substanzen in Rechnung gebracht.

Der Gehalt an Cellulose wurde durch Behandlung mit der Schulze'schen Macerationsflüssigkeit festgestellt, wozu jedoch die betreffenden Pflanzentheile vorher mit Wasser und Alkohol extrahirt waren.

In den nach der Behandlung mit Chlorwasser und den vorangehenden Extraktionsmitteln resultirenden Rückständen wurde die Aschenmenge bestimmt und durch Abzug dieser und der für Cellulose ermittelten Zahl der Gehalt an Substanz der Mittellamelle festgestellt.

In den Rhizomen der Nymphaea alba liess sich die Substanz der Mittellamelle auf diese Weise nicht feststellen, da die dafür gefundene Zahl „6,10<sup>0</sup>“ als jeder Voraussetzung widersprechend

angesehen werden muss. Um der Wahrheit näher zu kommen, habe ich sie zu der für incrustirende Substanz, Lignin etc. ermittelten Zahl hinzugerechnet, da es angenommen werden muss, dass dieselben hier eine grosse Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung des Chlorwassers besitzen.

	Nuphar		Nymphaea		
	Rhiz.	Samen	Rhiz.	Wurz.	Samen
Feuchtigkeit (I) . . . . .	10,30	11,31	10,56	6,71	9,06
Asche I . . . . .	5,19	0,89	5,47	10,07	2,12
Fett (II) . . . . .	0,77	0,51	0,49	0,59	1,06
In Aether lösliches Harz (II) . . . .	0,60	2,11	1,55	1,38	0,21
In Aether unlösliches Harz und Phlobaphen (IV) . . . . .	1,54	1,97	2,52	0,30	0,42
Schleim mit gering. Mengen Eiweiss (V)	1,31	0,26	3,62	6,94	1,47
Gerbsäure (V) . . . . .	2,27	6,72	10,04	8,73	1,10
Durch Kupferacetat nicht fällbare Säuren (V) . . . . .	0,54	—	0,03	1,00	0,86
Glycose (V) . . . . .	5,93	—	6,25	5,62	0,94
Saccharose (V) . . . . .	1,21	—	—	—	—
In Wasser lösl., nicht direct bestimm. Substanzen (V) . . . . .	4,40	1,38	1,92	3,60	1,18
Metarabinsäure mit geringen Mengen Eiweiss (VI) . . . . .	2,50	0,86	3,26	6,11	0,46
In verdünnter Natronlauge lösl., durch Alkohol nicht fällbar S. (VI) . . . .	8,36	0,59	5,80	3,60	1,51
Stärke (VII) . . . . .	18,70	44,00	20,18	4,09	47,09
Pararabinartige Substanz (VIII) . . .	3,81	—	1,80	1,20	—
Eiweiss (X) . . . . .	3,99	7,08	4,06	7,21	9,79
Lignin, incrust. Substanz etc. (XI) . .	14,82	6,45	14,26	8,99	4,78
Mittellamelle (XI) . . . . .	—	3,22	—	2,47	0,98
Cellulose (XI) . . . . .	14,11	13,21	9,36	17,42	11,66

### Alkaloide in den Nymphaeaceen.

Durch Vorversuche war es mir gelungen sowohl in der *Nymphaea alba*, als im *Nuphar luteum* ein Alkaloid nachzuweisen, welches in den Alkoholauszug vollständig, in geringer Menge auch in den wässrigen Auszug überging. Ein Versuch mit den Rhizomen des *Nuphar*, es durch salzsäurehaltiges Wasser zu extrahiren, misslang insofern, als durch dasselbe reichliche Schleimmengen in Lösung

gebracht wurden, welche vor dem Coliren durch Fällung mittelst Alkohol entfernt werden mussten, beim Abdestilliren des letzteren jedoch das Alkaloid eine Zersetzung erlitt, indem sich zugleich humusartige Substanzen (wahrscheinlich Zersetzungsproducte der Gerbsäure) in reicher Menge ausschieden. Ich wandte deshalb zur Isolirung des Alkaloides folgendes Verfahren an.

5 Kilog. gröblich gepulverter Rhizome des *Nuphar luteum* wurden durch kochenden 93grädigen Alkohol erschöpft, vom Auszuge der Alkohol durch Destillation entfernt und der Rückstand, welcher aus einer schwarzen, harzartigen Masse und einer darüber stehenden, gelben klaren Flüssigkeit bestand zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure behandelt. Jede dieser Lösungen hatte das Alkaloid aufgenommen, weshalb ich die wässrige Lösung durch Bleiacetat zuerst von den dadurch fällbaren Substanzen befreite, dann aber nach dem Entbleien des Filtrates durch Schwefelsäure beide Flüssigkeiten vereinte und mit Ammoniak alkalisch machte. Der dabei entstehende Niederschlag wurde gut gewaschen, auf dem Dampfbade getrocknet und mit Chloroform extrahirt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms auf dem Dampfbade hinterblieb das Alkaloid als eine durchsichtige, rothbraun gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer leicht zerreiblichen Masse erstarrte. Beim Aufbewahren flossen die Stücke allmählich wieder zu einer einheitlichen Masse zusammen. Um dieselbe vollständig von Chloroform zu reinigen, löste ich sie wieder in Essigsäure, fällte durch Ammoniak und trocknete den gut gewaschenen Niederschlag über Schwefelsäure.

So dargestellt bot das Alkaloid, welches ich mit „Nupharin“ bezeichnen will, eine fast weisse, bröckliche, beim Zerreiben stark an den Fingern klebende Masse dar, deren Gewicht 20 g. betrug. Bei der Temperatur von 40—45° C. backte es wieder zusammen, bei 65° hatte es Syrupconsistenz.

Das Nupharin löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aether, Amylalkohol, Aceton und in verdünnten Säuren. In Petroleumäther ist es fast unlöslich. Beim Lösen in Säuren entwickelt es einen eigenthümlichen Geruch, den ich mit keinem bekannten näher vergleichen kann. In der durch Säuren hervorgebrachten Lösung giebt es mit den für Alkaloide gebräuchlichen Gruppenreagentien, wie Kaliumchromat, Pikrinsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid und Froehdeschem Reagens Nieder-

schläge. Durch Gerbsäuren wird es gleichfalls gefällt, dagegen bewirken die aus Nuphar und Nymphaea dargestellten Gerbsäuren nur in concentrirter Lösung Niederschläge, welche sich bei reichlichem Wasserzusatz klar lösen.

Nach mehrfachen, vergeblichen Bemühungen gelang es mir mit diesem Alkaloide eine Farbenreaction zu erzielen, mittelst welcher seine Erkennung und Unterscheidung von den anderen bekannten Alkaloiden leicht ausführbar ist. Löst man nämlich ein geringes Quantum der Substanz in verdünnter Schwefelsäure und erwärmt auf dem Dampfbade, so nimmt die Lösung nach etwa einer Stunde eine braune Farbe an, die allmählich in dunkel-schwarzgrün übergeht. Setzt man nun einige Tropfen Wasser zu, so verschwindet diese Farbe sofort, indem sich ein voluminöser, gelbbrauner Niederschlag abscheidet. — Stellt man die schwefelsaure Lösung des Nupharins über Schwefelsäure und Kalk, so nimmt sie nach 10—12 Tagen eine prachtvoll grüne Farbe an, welche im Verlaufe weiterer 10 Tage an Intensität zunimmt, bis sie schliesslich in dunkel-blaugrün übergeht. Fügt man nun einige Tropfen Wasser hinzu, so verschwindet diese Farbe augenblicklich unter Ausscheidung eines gelben, krystallischen Niederschlages; giesst man von demselben die überstehende Flüssigkeit ab, so löst sich der Niederschlag beim Stehen an der Luft, schneller über Schwefelsäure, etwa in einer halben Stunde in der umgebenden Feuchtigkeit, unter abermaliger Annahme der grünen Farbe. Dieses Experiment kann man beliebig oft wiederholen, wobei stets abwechselnd die grüne Lösung und der gelbe Niederschlag erhalten wird.

An und für sich ist das Nupharin geschmacklos, die Lösung in Säuren dagegen schmeckt scharf bitter.

Obgleich sich das Alkaloid in Säuren leicht löst, vermag es doch mit demselben keine festen Verbindungen und keine krystallisirenden Salze zu bilden. Die Lösungen in Salzsäure und in Essigsäure erleiden beim Abdunstenlassen über Schwefelsäure und Kalk eine Zersetzung, wobei das gebildete lösliche Product nicht mehr gegen Kaliumchromat und Pikrinsäure, wohl aber gegen die anderen oben erwähnten Alkaloidreagentien reagirt.

Ich habe mich vergeblich bemüht, das Alkaloid krystallinisch darzustellen. Ein Mal gelang es mir mikroskopisch kleine, schwach grün gefärbte, das Licht polarisirende Krystalle zu erhalten, als

ich den eingedickten und durch Wasser extrahirten alkoholischen Auszug wieder mit verdünnter Salzsäure behandelte, die Lösung mit Magnesia und Glaspulver zur Trockne eindampfte und den Rückstand mit absolutem Alkohol auszog. Der Auszug schied alsdann nach dem Versetzen mit Wasser und langsamem Abdunstenlassen des Alkohols bei 40° C. das Alkaloid in besagter Weise ab.

Beim Verbrennen im Sauerstoffstrome mit vorgelegter Kupferspirale gaben 0,2322 g.

$$\begin{aligned} 0,6165 \text{ g. CO}_2 &= 72,41 \% \text{ C} \\ 0,1804 \text{ g. H}_2\text{O} &= 8,626 \% \text{ H} \\ 0,2222 \text{ g.} & \\ 0,5926 \text{ g. CO}_2 &= 72,77 \% \text{ C} \\ 0,1712 \text{ g. H}_2\text{O} &= 8,561 \% \text{ H} \\ \text{Mittel: C} &= 72,59 \% , \text{ H} = 8,59 \% . \end{aligned}$$

Die Methode Varrentrapp-Will erwies sich zur Bestimmung des Stickstoffs in dem Alkaloid als nicht brauchbar. Es setzten sich schon im vorgelegten Asbestpfropfen empyreumatische, ölarartige Substanzen ab, die Salzsäure war von äusserst fein suspendirten Stoffen schwarz gefärbt, die Resultate zeigten nur sehr mangelhafte Uebereinstimmung. Als ich einen Versuch machte, die Verbrennung ohne Zucker vorzunehmen, ging fast gar kein Ammoniak in die Salzsäure ein.

Bei der Bestimmung des Stickstoffs aus dem Volum wurden folgende Zahlen erhalten.

Genomm. Substanz	Volum d. Stickstoffs	Barometer Höhe	Tempe- ratur	Tension d. Wasserd.	reduc. Volum	Gehalt an Stickstoff
0,2861 g.	25 C. C.	763 mm.	17° C.	14,4	23,15 C. C.	10,15%
0,2125 g.	19 C. C.	764 mm.	18° C.	15,4	17,59 C. C.	10,38%

$$\text{Mittel: } 10,26 \% \text{ N.}$$

Zur Bestimmung des Aequivalentgewichtes stellte ich eine möglichst gesättigte Lösung des Alkaloides in Salzsäure dar, versetzte mit Platinchlorid und trocknete den entstandenen krystallinischen Niederschlag bei 100° C. Er hinterliess darauf nach dem Verbrennen als Resultat aus zwei, kaum von einander differirenden Bestimmungen 20,0515 % Pt., woraus sich die Moleculargrösse des Doppelsalzes auf 983,4 und das Aequivalentgewicht des Alkaloides auf 285,5 berechnet.

Die angeführten Analysen geben dem Nupharin die Formel  $N^2C^{18}H^{24}O^2$

berechnet	gefunden
C = 72,00	72,59
H = 8,00	8,59
N = 9,33	10,26
O = 10,67	8,56

Diese Formel verlangt das Aequivalentgewicht 300, während in der That gefunden wurden 285,5. Ich glaube diesen Umstand dahin erklären zu müssen, dass in dem untersuchten Körper, wie überhaupt in fast allen dem Pflanzenreiche entnommenen amorphen Körpern eine zu geringe Garantie für die Reinheit vorliegt, um auf Grund der Analysen ihre Zusammensetzung mit Sicherheit feststellen zu können, ich darf daher und weil auch die Möglichkeit einer Zersetzung der Platinverbindung beim Trocknen nicht ausgeschlossen werden kann, die angegebene Formel vorläufig nur als hypothetisch gelten lassen.

Die Zusammensetzung  $N^2C^{18}H^{24}O^2$  wird von Pelletier und Couerbe<sup>1</sup> auch dem Menispermin und Paramenispermin gegeben und obgleich dieselbe dort das Resultat unzureichender Analysen ist, so ist eine Isomerie dieser 3 Alkaloide doch als wahrscheinlich zu bezeichnen. Die Annahme einer Identität wird von Hause aus hinfällig, da das Menispermin leicht krystallisirt und Säuren neutralisirt, das Paramenispermin die letztere Eigenschaft nicht und das Nupharin keine dieser beiden Eigenschaften besitzt.

Ein Versuch mit dem Nupharin im Wild'schen Polaristrobometer liess dasselbe als optisch inactiv erkennen. Ich muss jedoch bemerken, dass es mir nicht gelungen war, die Lösung völlig farblos zu erhalten und dass daher eine sehr geringe Drehung, wie sie bei vielen Alkaloiden vorkommt, bei der Beobachtung mir entgangen sein kann.

Bei physiologischen Versuchen, die mit Katzen angestellt wurden, habe ich keine giftigen Eigenschaften wahrnehmen können, wie das nicht anders zu erwarten stand, da ein in so reicher Menge vorkommendes Alkaloid bei giftigen Eigenschaften nicht so lange hätte unbeachtet bleiben können.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 10. 1834.

0,12 g. einer Katze subcutan applicirt, riefen bei derselben keine auffallenden Vergiftungserscheinungen hervor. Ebenso wenig waren solche bei innerlicher Gabe von 0,25 g. wahrzunehmen. ....

Ein Alkaloid in der *Nymphaea alba* ist, wie gesagt, schon von Dragendorff<sup>1</sup> wahrgenommen worden. Bei der darauf hin vorgenommenen Untersuchung extrahirte ich 300 g. Rhizome mit Alkohol von 88° Tr., dampfte den Alkohol im luftverdünnten Raume ab und behandelte den Rückstand zuerst mit Petroleumäther, welcher das Fett löst, darauf mit Wasser und schliesslich mit verdünnter Essigsäure. Die wässrige Lösung wurde mit Bleiacetat versetzt, die vom entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch SH<sup>2</sup> vom Bleiüberschusse befreit und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Das dadurch gefällte Alkaloid liess sich seiner feinen Vertheilung wegen nicht auf dem Filter sammeln. Beim Schütteln mit Chloroform ging es vollständig in dieses über und wurde zum Zwecke der Reinigung aus dieser Lösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, letzteres dann durch Ammoniak alkalisch gemacht und das dadurch gefällte Alkaloid wieder wie vorher in die Chloroformlösung übergeführt. In ähnlicher Weise isolirte ich es auch aus der durch Säure erhaltenen Lösung, doch konnte hier das Füllen mit Bleiacetat unterlassen werden.

Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb das Alkaloid als eine amorphe Masse, die hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, sowie des Verhaltens gegen Gruppenreagentien und Lösungsmittel sich in keiner Weise von dem Nupharin unterschied. Dennoch glaube ich eine Identität beider Alkaloide in Abrede stellen zu müssen, da sie sich in ihren Farbenreactionen durchaus verschieden verhalten. Die mit dem Nupharin erhaltene Grünfärbung durch verdünnte Schwefelsäure ist mit dem Alkaloid der *Nymphaea* nicht hervorzubringen. Dagegen giebt letzteres folgende, dem Nupharin nicht zukommende Farbenreactionen: Concentrirte Schwefelsäure und chromsaures Kali färben zuerst rothbraun, nach etwa einer Stunde schön hellgrün, concentrirte Schwefelsäure bewirkt rothbraune Färbung, die nach einiger Zeit in grau übergeht. Fröhdes Reagens färbt zuerst roth, dann schmutzig grün.

---

1) A. a. O.



Die Lösungen des Alkaloides der Nymphaea in Salzsäure und Essigsäure entlassen beim Stehen über Schwefelsäure und Kalk die Säure vollständig, indem die Substanz mit den ursprünglichen Eigenschaften zurückbleibt, wogegen das Nupharin bei der gleichen Behandlung eine Zersetzung erleidet.

Um das Alkaloid in grösserer Menge darzustellen, unterwarf ich 5 Kilog. lufttrockener Rhizome derselben Behandlung, wie oben beschrieben, konnte jedoch in ihnen keine Spur eines Alkaloides nachweisen. Dieser Umstand ist um so unerklärlicher, da er hier kaum auf Rechnung der klimatischen und Bodenverhältnisse gesetzt werden kann. Die zu den ersten Versuchen dienenden Rhizome waren einem Teiche im nördlichen Livland, die zu den letzteren Versuchen dienenden einem kleinen Flusse im südlichen Kurland entnommen.

In den Samen des Nuphar, so wie in den Blüthen und Samen der Nymphaea habe ich kein Alkaloid nachweisen können.

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)

---

## Kreosot des Buchenholztheers.

Von A. Grätzel in Hannover.

Es ist eine jetzt hinreichend bekannte Thatsache, dass das von Reichenbach zuerst entdeckte, und durch seine medicinischen Wirkungen vortheilhaft bekannte Kreosot, kein einheitlicher, sondern aus einer homologen Reihe zweisäuriger Phenole zusammengesetzter Körper ist, welcher eine geringe Menge Kresylsäure enthält.

Der Hauptsache nach besteht das Kreosot des Buchentheers aus: Guajacol, Siedep. 200°, Kreosol, Siedep. 219°, und einer verhältnissmässig geringen Menge eines noch nicht untersuchten, bei ca. 232° C. siedenden Homologen, der alle bekannten Reactionen der Erstgenannten theilt.

(Vergl. Kékulé, Chemie der Benzolderivate. I. Bd. 1867. pag. 394. § 283;

vergl. Ferd. Tiemann und Paul Koppe. Berliner Berichte 1881. pag. 2011 und pag. 2014.)

Der Gehalt des Kreosots an Guajacol, Kreosol und Homologen ist nach der Qualität des verwandten Buchentheers sehr variirend,