Ueber *Cortex Sambuci aquaticae*;

von

H. Krämer in Kirchen.

Die Familie der *Caprifoliaceae*, worunter ich hier die 1ste u. 3te Section der Caprifolien Jussieu's begreife, liefert in den Arzneischatz jetzt nur die Blüthen und Beeren von *Sambucus nigra*, während früher, ausser der inneren Rinde dieser Pflanze, die Wurzel, innere Rinde, Blätter und Früchte von *Sambucus Ebulus*, die Rinde, Blüthen und Beeren von *Viburnum Opulus*, ferner mehrere Theile von *Lonicera Periclymenum*, *Diervilla*, *Symphoricarpus* und *Xylosteum* officinell waren. Die chemischen Bestandtheile von *Sambucus nigra* sind noch nicht mit derjenigen Ausführlichkeit bekannt, welche die häufige Anwendung dieser Pflanze erfordert, während die übrigen Arten der Familie meines Wissens noch gar keine chemische Berücksichtigung gefunden haben. Schon diess rechtfertigt eine Untersuchung der genannten Familie, die ich mit den nicht mehr gebräuchlichen Arten begonnen habe, um bei den jetzt noch angewandten, also medicinisch wichtigeren, die erhaltenen Resultate benutzen und vergleichen zu können. Die quantitativen Ergebnisse der Analysen werden nach Beendigung der Arbeit zusammengestellt werden.

Die Rinde von *Viburnum Opulus*, früher officinell unter dem Namen *Cortex sambuci aquaticae*, hat einen adstringirend-bitteren Geschmack, und verbreitet beim Zerreiben einen eigenthümlichen Geruch. Das Decoct der frischen Rinde (4 : 8) war gelblich braun, beim Erkalten sich trübend, welche Trübung durch Alkohol und kaustisches Ammoniak verschwand. Es hatte einen adstringirend bitteren, zugleich kratzenden Geschmack, den Geruch der Rinde, und röthete Lackmuspapier. In dem nach dem Erkalten filtrirten Decocte bewirkte Eisenchlorürchlorid einen schwarzen, neutrales essigsaures Bleioxyd und Quecksilberchlorid einen häufigen schmutzig - weissen, Leimsolution einen reichlichen bräunlichen, salpetersaures Silberoxyd einen schmutzig weissen, zum grössten Theil in Salpetersäure auflöselichen Nieder-

schlag. Ammoniak liess das Decoct klar, bewirkte aber, dass es sich nach einiger Zeit dunkelbraun färbte, Brechweinstein gab anfangs keinen Niederschlag, der jedoch nach 24 Stunden erschien, Chlorbaryum bewirkte weisse Trübung, welche durch Salpetersäure nicht verschwand, Oxalsäure einen weissen Niederschlag.

Die feingepulverte und bei 400 Grad getrocknete Rinde wurde im Verdrängungsapparat mit Aether so lange behandelt, als dieser gefärbt ablief. Von der erhaltenen grünen Tinctur wurden im Wasserbade zwei Drittheile des Aethers abdestillirt; der Rückstand, bei gelinder Wärme verdunstet, lieferte eine grüne schmierige Masse, die, mit Wasser digerirt, diesem einen bitteren und zusammenziehenden Geschmack mittheilte. Sie wurde mit Wasser vollständig ausgekocht, die Flüssigkeit filtrirt, und um die darin enthaltene Gerbsäure zu entfernen, so lange mit feuchten Pergamentstückchen digerirt, bis sie auf Eisenoxydoxydullösung keine Reaction mehr zeigte. Die mit thierischer Kohle behandelte Flüssigkeit, im Wasserbade abgedampft, hinterliess einen etwas gelb gefärbten, durchsichtigen Rückstand, welcher sich leicht austrocknen liess und beim Zerreiben ein fast weisses Pulver gab. Er hatte einen rein bitteren Geschmack, löste sich schwierig in Wasser, leichter in Alkohol, und diese Lösung reagirte vollkommen neutral. Beim Erwärmen verbreitete er den eigenthümlichen Geruch der Rinde, und beim Verbrennen hinterliess er eine geringe Menge Asche. Dieser Stoff ist als der bittere Bestandtheil der Rinde anzusehen; er ist auf die eben beschriebene Weise dargestellt, nicht völlig frei von der eigenthümlichen Säure der Rinde und von Salzen; auch habe ich mich vergeblich bemüht, ihn nach der beim Salicin gebräuchlichen Methode krystallisirt darzustellen. Aus dem mit Wasser behandelten Rückstande des ätherischen Auszuges löste kalter Alkohol ein Harz, welches nach dem freiwilligen Verdunsten der Lösung als brauner spröder Körper zurückblieb, der sich in Alkohol wieder leicht mit rothbrauner Farbe auflöste. Diese Auflösung röthete Lackmus und wurde durch Wasser getrübt.

welche Trübung durch Ammoniak und Kalilauge verschwand, durch einen Ueberschuss von Kalilauge aber wieder erschien.

Der mit kaltem Alkohol behandelte Rückstand war grün, klebrig, und blieb klebrig selbst nach mehrstündigem Trocknen im Wasserbade. Es zeigte sich leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Mandel- und Terpentinöl, nicht auflöslich in Kalilauge und Ammoniakliquor. Er löste sich schwierig in kochendem Alkohol, dessen gesättigte Auflösung beim Erkalten sich trübte, und einen weissen Niederschlag fallen liess, während die überstehende Flüssigkeit grün blieb. Diese Versuche deuten auf Chlorophyll und Wachs.

Die mit Aether behandelte Rinde wurde nun mit kaltem Alkohol ausgezogen. Die Tinctur war braun, reagirte sauer und hatte einen zusammenziehenden, wenig bitteren Geschmack. Das aus dem Auszuge erhaltene Extract war dunkelbraun, trocken, leicht zerreiblich, und löste sich in Wasser zum grössten Theil auf. Die Auflösung wurde durch Eisenoxyduloxydlösung schwarz gefällt und gab mit Leimauflösung einen starken Niederschlag. Sie enthielt wesentlich Gerbsäure, und nachdem diese durch basisch essigsaures Bleioxyd entfernt und das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen worden war, blieb nach dem Verdampfen kein Rückstand. — Der in Wasser nicht lösliche Theil bildete nach dem Trocknen eine hellbraune, pulverförmige, geschmacklose Masse, welche im Platinspödel, ohne zu schmelzen, unter Ausstossen eines sauren Rauches verbrannte, und sich in Kalilauge und Ammoniakflüssigkeit mit brauner Farbe auflöste. Die Alkohollösung wurde durch Eisensalze grün gefärbt, ohne gefällt zu werden; mit basisch essigsaurem Bleioxyd gab sie einen grauen Niederschlag. Er verhält sich also wie Gerbsäure-Absatz.

Kochender Alkohol, womit jetzt die Rinde behandelt wurde, entzog derselben neben einer kleinen Quantität des schon durch Aether erhaltenen Wachses, dieselben Materien, wie kalter Alkohol. Nach mehrtägiger Ruhe hatte sich aus der heiss filtrirten Tinctur ein braunes Pulver abgeschieden, welches mit Alkohol abgewaschen, in Wasser

aufgelöst und durch Thierkohle entfärbt, durch Oxalsäure getrübt wurde, und mit essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag gab, welcher mit Wasser gekocht, nach dem Filtriren nadelförmige Krystalle von äpfelsaurem Bleioxyd absetzte.

Kaltes Wasser, welches hierauf auf die so weit erschöpfte Rinde einwirkte, löste aus derselben ausser Gummi eine kleine Quantität äpfelsaures Kali auf. Der bis zur Syrupscosistenz abgedampfte Auszug hatte nach 2 Tagen Krystalle abgesetzt, welche in Wasser aufgelöst mit Weinsäure einen krystallinischen Niederschlag gaben, und sich durch ihr Verhalten zu Bleioxyd als ein äpfelsaures Salz charakterisirten. Die übrige Flüssigkeit, zur Trockne verdampft, lieferte eine hellbraune, durchscheinende Substanz, ohne Geschmack und Reaction auf Pflanzenfarben. In wenig Wasser aufgelöst, wurde sie durch Spiritus flockig gefällt.

Kochendes Wasser löste dieselben Substanzen auf. Das Decoct zeigte keine Reaction durch Jod. Sowohl dieser als der mit kaltem Wasser erhaltene Auszug enthielten nicht unbeträchtliche Mengen von schwefelsaurem Kalk nebst etwas Chlorkalium.

Der Rindenrückstand wurde nun noch der Einwirkung von verdünnter Kalilauge ausgesetzt. Der braune Auszug, nach dem Filtriren mit Salzsäure übersättigt, schied eine braune Substanz in Flocken aus, welche nach dem Trocknen brüchig, sehr bald die Feuchtigkeit der Luft aufnahm, lederartig werdend. Im Wasser quoll sie auf, und schien sich selbst nach lange fortgesetztem Kochen nicht vollständig zu lösen. Sie verbrannte unter Entwicklung saurer Dämpfe, eine aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk bestehende Asche hinterlassend.

Die aus der nicht ausgezogenen Rinde erhaltene Asche bestand aus schwefelsaurem Kali und Chlorkalium, schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk nebst Kieselerde und Spuren von Talkerde und Eisenoxyd. Sie enthielt kein kohlensaures Alkali, denn der wässerige Auszug derselben reagirte weder alkalisch, noch brauste er durch Säuren

auf. Das aus dem äpfelsauren entstandene kohlensaure Kali war also vollständig durch den schwefelsauren Kalk zerlegt worden.

Als Bestandtheile der Rinde von *Virburnum Opulus* ergeben sich nach den angeführten Versuchen:

Eisenbläuernde Gerbsäure, eigenthümlicher bitterer Stoff (Viburnin), braunes saures Harz, Chlorophyll, Wachs, Gerbsäure-Absatz, Gummi, Pectin, äpfelsaures Kali, äpfelsaurer Kalk, schwefelsaurer Kalk, Kieselerde, Eisenoxyd, Talkerde und Pflanzenfaser.

Ausser diesen aber enthält sie eine *flüchtige Säure*, die wohl so lange als eigenthümlich betrachtet werden muss, bis ihre Identität mit der Phocensäure durch die Elementaranalyse dargethan worden ist. Chevreul hält bekanntlich die aus den Beeren von *Viburnum Opulus* dargestellte flüchtige Säure für identisch mit der aus dem Delphin Fett erhaltenen; die aus der Rinde dieser Pflanze bereitete unterscheidet sich aber von jener schon durch den Geruch, durch das Verhalten ihrer verdünnten Auflösung, welche, ebenso wie die verdünnte Lösung des viburnumsauren Baryts, den Geruch nach faulendem Käse oder eingeschiertem Leder nicht annimmt, ferner durch die Schwierigkeit, das Barytsalz in ausgebildeten Krystallen zu erhalten, während der phocensaure Baryt leicht in grossen Krystallen darzustellen ist.

Die Viburnumsäure wurde erhalten durch Destillation von 8 Pfd. der frischen Rinde mit Wasser, wovon 8 Pfd. übergezogen wurden. Das Destillat war klar, hatte einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, sauren Geschmack und saure Reaction. Es wurde so lange mit ätzendem Baryt versetzt, bis es nur schwach sauer mehr reagirte, und bei gelinder Wärme bis auf vier Unzen verdunstet, wobei sich einige braune Flocken abschieden, die sich bei näherer Untersuchung als Zinn enthaltend ergaben, herrührend von der zinnernen Kühlgeräthschaft. Der Rückstand wurde filtrirt und unter der Glocke neben Schwefelsäure und Aetzkalk dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Hierdurch wurde ein Salz in Krystallkrusten

erhalten, welches unter der Glocke neben Aetzkalk getrocknet werden musste, indem es durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wurde, so dass Fettflecken auf dem Papier entstanden. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte es den eigenthümlichen Geruch der Rinde. Es wurde in einer Glasröhre mit Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Gewichtstheile Wasser verdünnt war, übergossen, wodurch sich auf der Oberfläche ein klares, etwas ins Gelbliche ziehendes Oel ausschied, das bei der Destillation in einer Glasröhre unverändert überging.

Die so dargestellte Säure war von ölarziger Consistenz, saurem stechendem Geruch, welcher nicht ganz mit dem der Rinde übereinstimmte, und brennendem saurem Geschmack, wobei sie auf der Zunge einen weissen Fleck verursachte. Sie machte auf Papier Fettflecken, welche bei längerem Erwärmen wieder verschwanden. Angezündet brannte sie mit heller, leuchtender, wenig russender Flamme. Sie löste sich nur wenig in Wasser. Diese Auflösung hatte einen sauren, hintennach etwas süsslichen Geschmack, und den Geruch der Säure, welcher selbst nach vierwöchentlichem Aufbewahren in einem leicht bedeckten Glasgefasse bei Sommertemperatur sich nicht merklich änderte. Sie löste sich in Salpetersäure von 1,205 spec. Gew., und diese Auflösung konnte bis zum Sieden erhitzt werden, ohne dass sich rothe Dämpfe entwickelten. Sie löste sich ebenfalls in concentrirter Schwefelsäure; die Lösung wurde beim Kochen geschwärzt und entwickelte schweflige Säure.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden wurden durch directe Sättigung der wässerigen Säure erhalten. Sie sind alle in Wasser leicht auflöslich und schwer krystallisirbar, so dass ich, ausser dem Barytsalz, kein einziges in deutlichen Krystallen erhielt. Die fortwährende Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft bewirkt, dass sie den Geruch der Säure verbreiten. Das Kali- und Natronsalz sind zerfliesslich. Auf den Krystallkrusten des Barytsalzes fanden sich einige deutlich ausgebildete schiefe rhombische Prismen. Es hat einen stechenden, hintennach

etwas süßlichen Geschmack und verwittert in warmer Luft*). Das Kalksalz wurde ebenfalls in Krystallkrusten erhalten. Salze der Erden und eigentlichen Metalloxyde konnten wegen Mangels an Material nur durch doppelte Wahlverwandtschaft aus dem Barytsalz dargestellt werden. In der Auflösung von salzsaurer Thonerde bewirkte es einen weissen, käseartigen, ganz unlöslichen Niederschlag; — mit salpetersaurem Silberoxyd weissen, voluminösen Niederschlag, welcher sich nach 24 Stunden grau gefärbt hatte, eine Veränderung, die beim Kochen augenblicklich vor sich ging; — mit salpetersaurem Quecksilberoxydul weissen Niederschlag, der durch Kochen mit Wasser eine gelbe Farbe annahm; — mit salpetersaurem Quecksilberoxyd ebenfalls einen weissen, aber nicht so voluminösen Niederschlag, welcher beim Kochen zu einer braunen, öartigen, beim Erkalten erstarrenden Masse überging; — mit essigsaurem Eisenoxyd einen rothbraunen, voluminösen, — mit Eisenchlorürchlorid einen grünlich schwarzen, — mit essigsaurem Zinkoxyd einen voluminösen weissen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen wieder leicht auflöste, — mit essigsaurem Kupferoxyd einen bläulich grünen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht veränderte. Der durch neutrales essigsaures Bleioxyd erhaltene Niederschlag zeigte sich ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer löslich hingegen der durch das basische Salz bewirkte. Mit Chlornickel und Eisenchlorür entstand keine Fällung.

Die Blumen von *Sambucus nigra* L. enthalten nach Eliason und Beetz (*Trommsdorff's Journ. n. R. IX. 1.*) krystallinisch flüchtiges Oel, Harz, stickstoffhaltiges Extract, Gerbstoff, Schwefel, äpfelsauren, schwefelsauren und phosphorsauren Kalk und Talksalze; Gleitsmann fand im destillirten Fliederwasser Ammoniak (*Kastn. Archiv VIII. 229.*)

Christison erzählt im *Edinb. med. and surg. Journ.*

*) Eine kleine Portion, mir vom Hrn. Verfasser gütigst übersandten Barytsalzes, erscheint schön krystallisirt und besitzt einen der Buttersäure ähnlichen Geruch. R. Bl.

1830 Jan. den Fall einer Vergiftung durch *Sambucus Ebulus*. Der Genuss der Blätter soll die Symptome von Darmentzündung, der der Blüthen narcotische Wirkungen hervorgerufen haben (*Buchner's Repertorium*. XLI. 1.) Zeller erhielt aus den Beeren von *Sambucus Ebulus* nach dem Auspressen mit Wasser beim Erhitzen derselben bis zum Kochen und wiederholtem Pressen im Rückstande ein dem Vogelleim ähnliches Harz (*Württembergischer Correspondenzbl.* 1834. 101.)

L. Bley.

Zur chemischen Kenntniss der Wachholderbeeren;

von

Dr. L. Aschoff in Bielefeld.

In Folge eines technischen Gutachtens wurde ich veranlasst, einige Versuche mit reifen und unreifen Wachholderbeeren anzustellen; bei dieser Gelegenheit fand ich, dass namentlich die reifen Beeren eine Säure enthalten, die mit einem Alkali gesättigt, das salpetersaure Quecksilberoxyd und -Oxydul in concentrirter nicht gefärbte Auflösung, sowie die salpetersaure Silberoxydlösung zu Metall reducirte; ebenso wurde in einer concentrirten Quecksilberchloridlösung ein weisser Niederschlag von Calomel gebildet, und eine sehr verdünnte Eisenchloridlösung dadurch rothbraun gefärbt. Diess sind Reactionen, die der Ameisensäure angehören, und möchte ich glauben, dass dieselbe in den Wachholderbeeren enthalten ist, oder vielmehr sich durch eine Zersetzung des darin befindlichen Wachholderbeeröls gebildet hat.

Die Wachholderbeeren zeigen, mit Wasser angerührt, eine bedeutend saure Reaction. Werden die zerquetschten mit Wasser zum dünnen Brei angerührten Beeren in einem Dampfapparate der Destillation unterworfen, so erhält man ein ätherisches Oel, welches gleich nach der Destillation, wenn es völlig vom Wasser getrennt ist, nicht sauer reagirt, hingegen röthet das Wasser, besonders das zuletzt übergehende, das blaue Lackmuspapier nach einigen Minuten. Wird das durch Filtration vom Oele