**Chemische Untersuchung einer in den Perispermien
der Samen vorkommenden Substanz, welche man bis
jetzt hornartiges Eiweiss genannt hat;**

von v. Baumhauer.

(Aus dem Holländischen von Dr. Johannes Müller.)

Vor ein Paar Jahren, als ich die Resultate der Zerlegung der Samen von *Phytelephas* bekannt machte, zeigte ich an, dass in diesen Samen eine besondere Substanz vorkommt, welche in physikalischen und chemischen Eigenschaften sowohl von Cellulose als Amylon verschieden, aber mit diesen in der procentischen Zusammensetzung beinahe übereinkommt. Aus Mangel an Samen war es aber damals unmöglich, eine vollständige Analyse derselben mitzutheilen. Die Untersuchungsweise, die ich damals angab, war die, dass man das feine Pulver während mehrerer Tage hindurch in einer gesättigten Kalilösung stehen liess, wonach die mit Wasser verdünnte Auflösung filtrirt und aus derselben durch Essigsäure die Substanz präcipitirt wurde. Ich bemerkte damals, dass eine grosse Menge der Substanz in der Auflösung zurückblieb, welche ich aus derselben durch essigsäures Blei und Ammoniak niederschlug und nach Zerlegung des Bleisalzes und Abdampfen der Flüssigkeit der Analyse unterwarf. Ich fand sie zusammengesetzt aus:

C 44,08
H 5,93
O 49,99

konnte aber, da sie 15,38 Proc. Asche lieferte, wenig Werth auf diese Analyse legen. Ich wünschte deshalb auch meine weiteren Untersuchungen bekannt zu machen.

Zuvor aber einige Worte über die Untersuchungen von *Phytelephas* durch Andere seit meiner vorigen Analyse herausgegeben.

Arth. Connell *) hat die quantitative Bestimmung der in *Phytelephas* vorkommenden Substanzen mitgetheilt, welche Douglas MacLagan mit ihm vorgenommen hat. Sie enthält dem zufolge:

	Dougl. Macl.	Arth. Conn.
Holzfaser.....	76,5	— 81,34
Eiweiss	1,5	— 0,42

*) Lond. Edinb. and Dublin Phil. Mag. 1844. Febr. p. 104—106.
Connell meldet daselbst, dass diese Nuss in Columbien Tagua oder Cabeza de Nego (Negerhaupt) genannt wird. Nach C. H. Schultz kommt sie von *Manicaria saccifera* G.

	Dougl. Macl.	Arth. Conn.
Gummi.....	5,5	— 6,73
Ein in Wasser und Alkohol löslicher Bitterstoff.....	2,5	—
Legumin	—	3,80
Oel.....	—	0,73
Wasser.....	13,5	9,37
Asche.....	0,5	0,61
Spec. Gewicht = 1,376 *).		

Die Asche besteht nach Connell aus phosphorsaurem Kalk, schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, kohlen-saurem Kalk und Kieselerde. Connell sagt zugleich, dass das mit kaltem und kochendem Wasser ausgezogene Pulver einer Kalilauge nichts abgäbe, welches zufolge unserer frühern Untersuchungen unrichtig zu sein scheint. Eine, obschon geringe Menge Legumins und auflösliehen Eiweissstoffs habe ich auch in den Samen gefunden.

Dr. C. H. Schultz hat später Fleischmann's Angabe, dass sowohl in der Structur als den Bestandtheilen Uebereinkunft zwischen diesem sogenannten Pflanzenelfen-bein und thierischen Bändern stattfände, widersprochen, und zwar aus dem Grunde, weil die Bänder ihre Härte dem phosphorsauren und kohlen-sauren Kalke verdanken, während das Pflanzenelfenbein nur eine Spur Kalk ent-hält und obendrein in den letztern fast gar keine stick-stoffhaltigen Substanzen vorkommen.

Schultz hält das Pflanzenelfenbein für im höchsten Grade inkrustirtes (verholztes) Zellgewebe und bemerkt, dass dasselbe nicht die Nuss, sondern der Samenkern ist, bestehend aus zum grössten Theile hornartigem Albumen, während am Nabelende eine cylindrische Höhle ist, worin der kegelförmige Keim liegt.

Was die mikroskopische Structur des Pflanzenelfen-beins betrifft, so hat Cooper berichtet, dass dünne Plätt-chen unter dem Mikroskope nicht die mindeste zellen-förmige Structur zeigten, aber wohl einige wenige gleich-laufende mit Oel gefüllte Bläschen. Schultz dagegen führt an, dass das Gewebe aus stumpfeckigen Zellen besteht, mit so sehr verdickten Wandungen, dass mehrere-mals die Zellenhöhlung verschwunden ist. Ebenso be-merkt er, dass die Verdickung der Wandungen von Aussen

**) Nach Versicherung des Hofraths v. Martins kommt sie von *Phytelephas macrocarpa* Ruiz et Pav. häufig in Brasilien vor. Siehe meine Notizen darüber, Archiv der Pharmacie 1842. De-cemberheft S. 316. M.

nach Innen zunimmt, so dass im Innersten der Nuss, wo zuweilen ein Spalt gefunden wird, die Verdickung der Wandungen nicht stärker ist, als in den Kaffeebohnen.

Vor kurzer Zeit haben Mulder und Harting bei ihren mikroskopischen Untersuchungen über die Entwicklung des Zellgewebes der Pflanzen auch ihre Aufmerksamkeit dem Albumen von *Phytelephas* gewidmet und von demselben Abbildungen gegeben. Aus diesen Untersuchungen ist zu ersehen, dass dieses hornartige Albumen aus 2 Stoffen besteht, wovon der eine Cellulose ist, welches aber nur einen geringen Theil der Masse ausmacht. Bei Befuchtung nämlich eines durch Jodtinctur gelbgefärbten Stückes mit Schwefelsäure (4 Theile Schwefelsäure von 1,85 und 1 Theil Wasser) kamen sechseckige Zellen mit einer hellblauen Farbe zum Vorschein, welche aus Cellulose bestanden, deren Wandungen mit einer weissen Substanz verdickt waren.

Die chemische Zusammensetzung dieser weissen Substanz zu erforschen, ist die Aufgabe, welche wir uns hier gestellt.

Die Eigenschaft, welche starke Schwefelsäure hat, um das Pulver von *Phytelephas* stark aufzuschwellen und wenn sie nicht zu concentrirt ist, dasselbe nicht zu färben, bewog mich, dieses Reagens zu gebrauchen.

Schwefelsäure von 1,85 mit *Phytelephas*-Pulver abgerieben, stellte eine beinahe durchscheinende Gallerte dar, welche jedoch binnen wenigen Minuten durch die entstehende Erhitzung des Gemenges eine schöne purpurrothe Farbe annahm, welche langsam in eine dunkelbraune humusartige überging. Ein Gemenge von 4 Th. Schwefelsäure von 1,85 und 1 Th. Wasser wirkt gerade so, aber die Färbung entsteht erst nach einer halben Stunde. Bei einem Gemenge von 2 Th. Schwefelsäure von 1,85 und 1 Th. Wasser, welches nach der Vermischung erst gut abgekühlt war, mit dem Pulver vermischt und kalt gehalten, beginnt die Färbung erst nach einigen Tagen.

Wir haben deshalb die letztere Mischung zu unsern Untersuchungen gebraucht.

Feines Pulver von *Phytelephas* wurde erst mit kaltem und kochendem Wasser ausgezogen und darauf getrocknet, das trockne Pulver wurde darauf mit einem Gemenge von 2 Th. Schwefelsäure von 1,85 und 1 Th. Wasser in einem Mörser abgerieben und die Gallerte auf einen gläsernen Trichter mit feingestossenem Glas gebracht. Die wasserhell ablaufende Flüssigkeit wurde in ein Glas mit destil-

lirtem Wasser aufgefangen und bewirkte in demselben ein flockiges schneeweisses Präcipitat. Das auf dem Trichter befindliche wurde noch einige Male mit demselben Gemenge von Schwefelsäure und Wasser ausgewaschen. Das entstandene Präcipitat wurde erst durch kaltes Wasser von der Schwefelsäure befreit, alsdann mit kochendem Wasser, Ammoniak, Alkohol und Aether ausgezogen und endlich in einem trocknen Luftstrome von 140° C. getrocknet.

I. 0,438 gaben 0,003 Asche oder 0,70 Proc.

II. 0,213 gaben 0,0015 " " 0,70 "

I. 0,455 oder 0,452 aschenfreie Substanz gaben $0,729 \text{ CO}^2$ und $0,2575 \text{ H}^2 \text{ O}^*$.

II. 0,508 oder 0,5045 aschenfreie Substanz gaben $0,815 \text{ CO}^2$ und $0,2855 \text{ H}^2 \text{ O}$.

III. 0,3375 oder 0,335 aschenfreie Substanz gaben $0,5385 \text{ CO}^2$ und $0,190 \text{ H}^2 \text{ O}$.

Oder in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C 76,437	44,60	44,67	44,45
75	43,99	44,06	43,84
H	6,32	6,28	6,29

In der sehr verdünnten schwefelsauren Auflösung, woraus das übrige Präcipitat abgesondert war, entstand durch Zusatz von Alkohol aufs Neue ein flockiges, schneeweisses Präcipitat; ob dieses ein anderer Körper war, oder ob dasselbe in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst geblieben war, musste eine Analyse beweisen. Das Präcipitat wurde gesammelt und durch Alkohol von Schwefelsäure befreit, das Präcipitat war nach Entfernung der Schwefelsäure in Wasser unauflöslich; es wurde deshalb mit kochendem Wasser, Ammoniak, Alkohol und Aether ausgezogen und bei 140° C getrocknet.

I. 0,153 gaben 0,0015 Asche oder 1,00 Proc.

II. 0,2405 oder 0,238 aschenfreie Substanz gaben $0,383 \text{ CO}^2$ und $0,132 \text{ H}^2 \text{ O}$.

Also in 100 Theilen:

C 76,437	44,50
75	43,89
H	6,15.

Wir sehen also, dass diese Substanz dieselbe ist, als die vorige.

Es war nun die Frage, ob diese Substanz allein in Phytalephas vorkommt, oder auch in andern Samen, welche von den Pflanzenphysiologen mit dem Namen

*) Alle Verbrennungen geschahen mit Kupferoxyd und Chlorkalium. (?)

hornartiges Eiweiss benannt worden ist. Ich nahm deshalb die Kaffeebohnen, obschon ich bezweifelte, in diesen die Substanz zu finden, da Dr. Rochleder *) in denselben einen Pflanzenzellenstoff (Cellulose) gefunden hatte von folgender Zusammensetzung:

C	76,437	47,48
H		6,53
O		45,99

Sie wurde erhalten, indem gestossene Kaffeebohnen mit Aether abgespült, alsdann das feine Pulver bei der Kochhitze mit Aether, Alkohol, Wasser, schwacher Kalilauge, verdünnter Salzsäure und Alkohol ausgezogen war.

Um zu untersuchen, ob die oben angegebene Substanz in Kaffeebohnen vorkommt, wurden gestossene Kaffeebohnen erst lange Zeit mit Wasser und darauf mit Essigsäure, Alkohol und Aether ausgezogen und getrocknet, alsdann auf die oben angegebene Weise mit Schwefelsäure behandelt. Das entstandene schneeweisse Präcipitat wurde mit denselben Agentien ausgezogen und bei 140° C. getrocknet.

0,223 Substanz gaben 0,0045 Asche oder 2,07 Proc.

Diese Asche bestand aus schwefelsaurem Blei, weil ich bei dieser Arbeit keine destillierte Schwefelsäure gebraucht hatte.

- I. 0,362 oder 0,3545 aschenfreie Substanz gaben 0,5705 CO² und 0,1995 H²O.
 II. 0,263 oder 0,2575 aschenfreie Substanz gaben 0,414 CO² und 0,1455 H²O.
 III. 0,410 oder 0,4015 aschenfreie Substanz gaben 0,2265 H²O,
 oder in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C	76,437	44,50	44,46
	75	43,89	43,85
H		6,24	6,27
			6,26.

Aus der sehr verdünnten schwefelsauren Auflösung wurde auf die oben beschriebene Weise durch Alkohol die folgende Substanz erhalten, die auch bei 140° C. getrocknet und der Analyse unterworfen wurde:

- I. 0,406 gaben 0,001 Asche oder 0,24 Proc.
 II. 0,566 " 0,0015 " " 0,26 "
 I. 0,853 oder 0,851 aschenfreie Substanz gaben 1,369 CO² und 0,4795 H²O.
 II. 0,509 oder 0,5075 aschenfreie Substanz gaben 0,815 CO²
 III. 0,566 " 0,5645 " " " 9,906 CO² und 0,316 H²O.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 50. S. 224.

oder in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C 76,437	44,48	44,41	44,38
75	43,87	43,80	43,77
H	6,25		6,21.

Wir sehen, dass in den Kaffeebohnen dieselbe Substanz vorkommt, als in den Phytelephas-Samen, woraus wir mit vieler Wahrscheinlichkeit schliessen können, dass diese Substanz in allen Samen vorkommt, die durch die Pflanzenphysiologen mit dem Namen hornartiges Albumen benannt worden. Zwei durch Prof. Mulder untersuchte Samen, nämlich *Alstroemeria aurea* und *Iris cruciata* haben auf die Vermuthung geleitet, dass in denselben eine andere mit Pflanzenschleim isomerische Substanz vorkommt. Diese Samen wurden von ihren Umhüllungen befreit, fein gestossen und mit Aether, Wasser und Alkohol ausgezogen und gaben bei der Analyse

Iris.		Alstroemeria.	
C 76,437	45,99	45,87	45,65
H 6,16	6,25	6,25	6,23
O 47,85	47,89	47,89	48,12

Hierin ist aber noch Cellulose; insofern man deren Menge in diesem Gemische auf 40 Proc. stellt, wird der inkrustirende Stoff der Formel von Pflanzenschleim nahe genug kommen:

C 24	46,14
H 38	5,98
O 19	47,88

Nehmen wir indess das Mittel unserer zehn Analysen, so finden wir für die Formel der von uns gefundenen inkrustirenden Substanz:

C 76,437			C 75		
Gef.	At.	Ber.	Gef.	At.	Ber.
C 44,49	48	44,31	43,88	48	43,84
H 6,25	82	6,18	6,25	82	6,23
O 49,26	41	49,51	49,87	41	49,93

Also die Formel von Amylon $+$ $\frac{1}{4}$ Aeq. Wasser.

Wir haben früher gefunden, dass die Cellulose von Phytelephas also zusammengesetzt war:

C 76,437			C 75		
Gef.	At.	Ber.	Gef.	At.	Ber.
C 43,63	24	43,71	42,92	24	43,25
H 6,30	42	6,24	6,30	42	6,30
O 50,07	21	50,05	50,78	21	50,45

Ein Gemisch nur von 40 Proc. Cellulose und 90 Proc. inkrustirender Substanz würde bestehen aus:

C 76,437	C 75
C 44,25	43,78
H 6,19	6,23
O 49,56	49,99

also gut übereinstimmend besonders bei C = 75 mit dem Mittel von den Resultaten der Analyse des Phytelphas-Pulvers, ausgezogen mit Aether, Alkohol und Wasser:

C 76,437	C 75
44,37	43,77
6,22	6,22
49,41	50,01

Die inkrustirende Substanz der Samen mit hornartigem Eiweiss hat folgende Eigenschaften:

Sie ist auflöslich in Schwefelsäure und desto auflöslicher, je stärker die Schwefelsäure ist, so dass sie aus einer gesättigten Auflösung in Schwefelsäure durch Wasser niedergeschlagen werden kann. Aus verdünnter Schwefelsäure wird sie durch Alkohol, nicht aber durch Ammoniak niedergeschlagen.

Schwefelsäure von 1,85 mit trockner Substanz abgerieben wird binnen weniger Zeit purpurroth, später dunkelbraun.

Starke Salpetersäure löst dieselbe unter Gasentwicklung auf. Bei Erwärmung wird die Substanz unter Entwicklung von salpetriger Säure zerlegt, und die Flüssigkeit enthält Oxalsäure.

Starke Salzsäure löst die Substanz ebenfalls auf, doch sehr langsam. Aus dieser Auflösung kann sie nicht durch Ammoniak präcipitirt werden, bei fortgesetzter Digestion wird die Substanz dunkelbraun. Ammoniak löst dieselbe nicht merklich auf.

In starker Kalilauge schwillt dieselbe auf, und zugefügtes Wasser löst alles auf. Aus einer concentrirten Kalilauge wird sie durch Essigsäure niedergeschlagen. Die neutrale oder saure Auflösung des essigsauren Kalis hält noch stets einen Theil derselben aufgelöst, welche durch Alkohol oder durch essigsaures Blei und Ammoniak niedergeschlagen werden kann.

In der schwefelsauren Auflösung bringt weder schwefelsaures Kupfer noch salpetersaures Silber einen Niederschlag hervor. Die Substanz verbreitet bei dem Verbrennen denselben Geruch als Cellulose, und hinterlässt eine sehr leicht verbrennende Kohle.

(*Scheik. Onderzoek.*)

Ich glaube, dass der Unterschied zwischen dem hornartigen Albumen von Iris, Alstroemeria, Phytelphas und

Kaffeebohnen nicht wesentlich ist, aber er liegt darin, dass sich eine in allem hornartigen Albumen identische, die Zellenwand verdickende Substanz befindet, welche durch Schwefelsäure verändert und daraus niedergeschlagen wird; aus $C^{24}H^{33}O^{19}$ wird also $C^{48}H^{82}O^{41}$.

M.

Ueber die Entwicklung der ätherischen Oele in den antiscorbutischen Kräutern.

Lepaye fand, dass man bei passender Behandlung auch aus den getrockneten Pflanzentheilen ätherisches Oel erhalten kann, wenn man sie vor der Destillation 24 Stunden lang mit kaltem Wasser macerirt. Bei der Destillation von sechs Monate lang trocken bewahrten Kräutern erhielt der Verf. ein kräftiges Destillat, wenn er etwas Senfsamen-Emulsion zusetzte, während der Maceration. Als er einer erkalteten Abkochung von Meerrettig, einem Aufgusse von Löffelkraut oder Kresse etwas Senfsamen-Emulsion zusetzte, entwickelte sich bald ein starker Geruch und die Destillate erschienen weiss und milchig. Als er diese Pflanzentheile 48 Stunden lang mit Weingeist digerirte und dann der Destillation unterwarf, erhielt er nur Weingeist. Aus dem Rückstande entwickelte sich ätherisches Oel, als er sie mit Wasser und Senf-Emulsion digerirte, doch weniger, als aus den getrockneten Kräutern. Die Eigenschaft, Bildung des ätherischen Oels in den getrockneten Pflanzen zu veranlassen, kommt nicht bloss dem Senfsamen zu, sondern auch den Samen anderer Cruciferen, als dem Samen der Radieschen (*Raphanus sativus radicola*), des schwarzen Rettigs (*Raphanus sativus niger*), des Kohls (*Brassica oleracea*), des Lacks (*Cheiranthus cheiri*), der Wiesenkresse (*Cardamine pratensis* und *amara*), der *Alliaria* (*Erisimum Alliaria*), der Hungerblume (*Draba verna*) und des Ackertäschelkrauts (*Thlaspi arvense*), und wahrscheinlich allen Samen aus der Familie der Cruciferen. Die Samen aus andern Familien gaben negative Resultate. Durch Säuren, ätzende und kohlensaure Alkalien, Metallsalze, Kupferoxydsalze, Quecksilber- und Silbersalze ward die Entwicklung des ätherischen Oels aus jenen Pflanzen verhindert. Sonach sind die Umstände, unter welchen man aus den antiscorbutischen Pflanzen Oel entwickeln kann, dieselben, wie bei der Bildung des Senföls, woraus der Verf. schloss, das wohl die Anwesenheit von myronsaurem Kali auch in jenen Pflanzen sich finden möchte, doch erhielt er nur negative Resultate,