Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der technischen Hochschule in Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Untersuchung der Spargelsamen.

Von W. Peters.

(Eingegangen 23. XI. 01.)

Die zur Untersuchung vorliegenden, in der Umgebung von Braunschweig gesammelten Samen von *Asparagus officinalis* von schwarzer Farbe, 3 bis 4 mm lang, 2 bis 3 mm breit, auf der einen Seite rundlich, auf der anderen kantig, mit netzrunzlicher Samenschale, ähneln im Aussehen den Samen von *Datura Stramonium*. Mitten in dem reichlichen, hornigen, aus dickwandigen Zellen bestehenden Endosperm ist der etwas gebogene, cylindrische Embryo eingebettet. In den Zellen des Endosperms finden sich reichliche Mengen fetten Oeles. Der mittlere Gehalt desselben beträgt 15,3 %. Der Umstand, dass die Samen hierorts zur Herstellung von Kaffeesurrogat Verwendung finden sollen, gab die Veranlassung zur näheren Untersuchung der wichtigeren Bestandteile der Samen.

Das fette Oel der Samen

ist von rötlich gelber Farbe. Es verwandelt sich bald, in dünner Schicht an der Luft ausgebreitet, in eine harte, firnissartige Masse, gehört also zu den trocknenden Oelen. Das spezifische Gewicht ist bei 15° 0,928, die Refraktometeranzeige im Zeiss'schen Refraktometer beträgt bei 25° C. 75 (1,75). Die Verseifungszahl ist 194,1, die Jodzahl bei 18stündiger Einwirkung der Jodlösung 137,1. Die Acetylsäurezahl wurde zu 179,2, die Acetylverseifungszahl zu 204,4, die Acetylzahl also zu 25,2 gefunden. Um die Zusammensetzung des Oeles darzuthun, wurden 50 g Oel mit Kalilauge verseift und die Seifenlösung mit Bleiacetatlösung versetzt. Die sich ausscheidende Bleiseife wurde getrocknet und mit Aether bis zur Erschöpfung behandelt.

Der in Aether unlösliche Anteil wurde mit heisser, verdünnter Salzsäure zerlegt, die abgeschiedenen Fettsäuren wurden zweimal aus Weingeist umkrystallisiert und mit alkoholischer Magnesiumacetatlösung fraktioniert gefällt. Die einzelnen Fraktionen der erhaltenen Magnesiumsalze wurden mit Salzsäure zerlegt, die abgeschiedenen Fettsäuren durch Ausschütteln mit Aether isoliert, und nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung die Fettsäuren aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert.

Es wurden nur Palmitinsäure (Schmp. 60—62°) und Stearinsäure (Schmp. 68—70°) gefunden. Von der durch Ausziehen der Bleisalze mit Aether erhaltenen ätherischen Lösung wurde der Aether abdestilliert, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser gekocht und das Bleichlorid durch Waschen mit kochendem Wasser entfernt. Die so erhaltenen flüssigen Fettsäuren wurden nach dem Verfahren von K. Hazura untersucht.

30 g derselben wurden mit 36 ccm Kalilauge vom spez. Gew. 1,27 verseift, die Seife wurde in 2 Liter Wasser gelöst und mit 2 Liter einer 1½%igen Lösung von Kaliumpermanganat langsam und unter Umrühren vermischt. Nach zehn Minuten wurde so viel schweflige Säure hinzugefügt, bis das gebildete Mangansuperoxydhydrat gelöst und das überschüssige Kaliumpermanganat reduziert war. Die hierbei zur Abscheidung gekommenen Fettsäuren wurden von der sauren wässrigen Lösung (α) durch Filtration getrennt, auf Thonplatten, sodann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und wiederholt, im ganzen mit 2 Liter Aether ausgezogen.

Die beim Verdunsten der ätherischen Lösung zurückbleibenden Krystalle wurden wiederholt aus Weingeist umkrystallisiert. Die erhaltenen perlmutterglänzenden Blättchen schmolzen bei 136—137° und erwiesen sich als Dioxystearinsäure, dem Oxydationsprodukt der Oelsäure.

0,204 g gaben bei der Verbrennung 0,5088 g CO₂ und 0,204 g H₂O entsprechend 68,0% C und 11,12% H.

Die Dioxystearinsäure C¹⁸H³⁴(OH)²O² verlangt 68,35% C und 11,39% H.

Der in Aether unlösliche Anteil wurde durch wiederholtes Auskochen mit Wasser in sieben Fraktionen zerlegt. Da diese noch manganhaltig waren, so wurden sie mit stark verdünnter Schwefelsäure ausgekocht und nachher wiederholt aus Weingeist umkrystallisiert. Es gelang so, einen wesentlichen Anteil vom Schmp. 169—170° C. zu erhalten, welcher weisse, prismatische Nadeln darstellte. Dieselben bestanden aus Tetraoxystearinsäure oder Sativinsäure C¹⁸H³²(OH)⁴O³, dem Oxydationsprodukt der Linolsäure.

1. 0,109 g gaben bei der Verbrennung 0,2484 g CO₂ und 0,103 g H₂O entsprechend 62,1% C und 10,6 H.

2. 0,138 g gaben bei der Verbrennung 0,3130 g CO₂ und 0,130 g H₂O entsprechend 61,8% C und 10,5 H.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	C ¹⁸ H ³² (OH) ⁴ O ³ :
C 62,1	61,8	62,06
H 10,6	10,5	10,34.

Die bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren erhaltene Lösung (a) wurde mit Kalilauge neutralisiert, eingedampft und mit Schwefelsäure angesäuert. Die ausfallenden Fettsäuren wurden über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet, mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet und der Rückstand wiederholt aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Säuregemisch schmolz zwischen $173-201^{\circ}$ und bestand aus Nadeln und rhombischen Tafeln. Es liess sich aber trotz wiederholten Umkrystallisierens bei den relativ geringen Mengen nicht vollständig in Linusinsäure (Schmp. $203-205^{\circ}$) und Isolinusinsäure (Schmp. $173-175^{\circ}$) trennen; trotzdem ist anzunehmen, dass das Säuregemisch aus beiden Säuren bestand, mithin auch Linolensäure und Isolinolensäure, deren Oxydationsprodukt die beiden Säuren sind, sich unter den flüssigen Fettsäuren des Spargelöls finden. Dasselbe besteht somit aus den Glyceriden der Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure, Linolsäure, Linolensäure und Isolinolensäure.

Reservecellulose (Mannan).

Was die sonstigen Bestandteile der Spargelsamen anlangt, so betrug der mittlere Wassergehalt 11,52%; die nach Henneberg ausgeführte Bestimmung der Holzfaser ergab 8,25%; der Gehalt an Stickstoff wurde zu 2,99, entspr. 18,69% Eiweisssubstanz, ermittelt. Stärke konnte in den Samen nicht nachgewiesen werden, wohl aber, wie nach den Untersuchungen von R. Reiss¹⁾ zu erwarten war, Reservecellulose (Mannan), welche, wie Reiss seiner Zeit nachgewiesen hat, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Rechtsmannose (Seminose) übergeführt wird.

Die pulverisierten Samen wurden mit 6%iger Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, die filtrierten Auszüge wurden neutralisiert und mit Phenylhydrazin in der Kälte gefällt. Das gelbrot gefärbte Hydrazon wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert und darnach in farblosen, nadelförmigen Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 196° lag.

0,15 g gaben bei der Verbrennung 14,0 ccm N. bei 18° und 753 mm Druck, entsprechend 0,0157 g N. = 10,47 %.

Mannose-Phenylhydrazon $C^6H^{12}O^5 \cdot N^2H C^6H^5$ verlangt 10,37 % N.

Aus einer grossen Menge des Hydrazons wurde die reine Mannose abgeschieden. Zu dem Zwecke wurde dasselbe in der vierfachen Menge Salzsäure gelöst, die Lösung in einer Kältemischung gekühlt, und das abgeschiedene Phenylhydrazin abgenutscht. Das Filtrat wurde

¹⁾ Berl. Ber. 1889, 609.

mit Wasser verdünnt und mit Bleikarbonat gesättigt. Das Filtrat vom Chlorblei wurde mit Barythydrat alkalisch gemacht und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die mit Kohlensäure und Tierkohle behandelte Lösung wurde eingedampft, Baryum mit Schwefelsäure und diese mit Bleikarbonat entfernt. Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand in absolutem Weingeist gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, um Blei zu entfernen, und das Filtrat mit einem grossen Ueberschuss Aether versetzt. Die sich ausscheidende Mannose bildete einen schwach gelblich gefärbten, klaren, durchsichtigen Sirup von süssem Geschmack, rechtsdrehend und Fehling'sche Lösung reduzierend. Das daraus wieder gewonnene Mannosephenylhydrazon schmolz bei 198°. Bei einem quantitativ ausgeführten Versuche wurden aus 100 Teilen Spargelsamen 37,53 Teile Mannose erhalten.

Ueber das fette Oel der Samen Coccognidii.

Von W. Peters.

Gelegentlich einer Untersuchung der Samen, über welche später berichtet werden soll, wurde ich auf den hohen Gehalt derselben an fettem Oel aufmerksam. Derselbe betrug ca. 36—37%.

Das Oel ist von grünlich gelber Farbe, hat das spez. Gew. 0,9237 bei 15° und trocknet, in dünner Schicht an der Luft ausgebreitet, zu einer firnissartigen Masse ein, gehört also zu den trocknenden Oelen und gab daher auch die Elaidinreaktion nicht. Die Verseifungszahl betrug 196—197; die Jodzahl wurde bei 18stündiger Einwirkung der Jodlösung zu 125,9 bis 126,3 gefunden; Acetylsäurezahl ist 191,5, Acetylverseifungszahl 209,1, Acetylzahl mithin 17,6.

Von festen Fettsäuren wurden nur Palmitinsäure und Stearinsäure gefunden; die flüssigen Fettsäuren enthalten neben Oelsäure auch Linolsäure, Linolensäure und Isolinolensäure.