Archiv

des Apotheker = Vereins im nördlichen Deutschland für
die Pharmacie und deren Hülfswissenschaften.

XX Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Naturhistorisch = physikalische und chemisch pharmaceutische
Abhandlungen.

Ueber den Farbestoff der blauen Weintrauben.

Eine botanisch = chemische Untersuchung

von

Dr. Fr. Nees von Esenbeck.

Mit einer Steindrucktafel.

S. 1.

Meine frühere Arbeit über die künstliche Färbung der rothen Weine *) veranlaßte mich zu der hier zu beschreibenden Untersuchung des natürlichen Farbestoffs der blauen Weintrauben, als einem Gegenstande, der mir, außer dem allgemeinen phytochemischen Interesse, durch die besondere Beziehung auf die Bereitung der rothen Weine, einer besondern Aufmerksamkeit werth schien. Zugleich erhält meine oben erwähnte Abhandlung hiedurch eine nicht unbedeutende Ergänzung.

*) Düsseldorf bei Arnz et C., S. B. XVII. 269 dieser Zeitschrift.

§. 2.

Zu einer gründlichen Kenntniß des Farbestoffs der blauen Trauben gehört nothwendig auch die seiner natürlichen Lage in den genannten Früchten, weshalb ich eine botanisch-anatomische Analyse der reifen blauen Traubenbeeren voraus zu schicken, für zweckmäßig halte.

Die Frucht des Weinstocks (*Vitis vinifera*) stellt eine obere (freie, nicht vom Kelch umgebene) saftige einsäckrige und mehrsaamige Beere im engeren Sinn des Worts (*Bacca vera*) dar. Die äußere Fruchthülle (*Epicarpium*), die man oft, aber mit Unrecht Epidermis, nennt, besteht aus durchsichtigem regelmäßigen Zellgewebe (ohne Spaltöffnungen). Aus diesem *Epicarpium* tritt nach außen der sogenannte Reif (Pflanzenwachs) hervor, auf der innern Seite (Taf. 1. Fig. 1 a. und Fig. 2) sondert sich, in einer mehr oder minder dicken, gleichsam körnigen Lage, der purpurrothe Farbestoff ab. Die schwarzblaue Farbe der Trauben rührt von der dickeren Lage derselben her, daher dieselben Trauben im halbreifen Zustand roth erscheinen; wo die Absonderung geringer ist, da ist die Frucht auch bei der Reife roth. — Der innere markige Theil der Traubenbeere besteht aus einem aus weiten und unregelmäßig-eckigen mit grünlichem Saft erfüllten Zellgewebe. In diesem kann man zwei Schichten, die aber nicht deutlich getrennt sind, unterscheiden, eine äußere mit zahlreichen anastomosirenden weißen Gefäßbündeln durchzogene (gefäßreiches Zellgewebe *Sarcocarpium* Fig. 1. b. Fig. 3) und eine innere dickere ohne Gefäße (reines Zellgewebe Fig. 1. c.), welches die Saamen zunächst umgibt und dessen Zellen oft zerrissen und gleichsam in ein flockiges Geweb aufgelöst erscheinen. Eine besondere Innenhaut der Frucht (*Endocarpium*) war in der reifen Beere nicht zu unterscheiden; man kann daher dieses gefäßlose Zellgewebe als das *Endocarpium* betrachten.

Mitten durch die Frucht zieht sich ein starker Gefäßbündel als Mittelsäulchen, ein Fortsatz des Blüthenstiels, der im Mittelpunkt gewöhnlich roth gefärbt erscheint und sich bis zum Griffel fortsetzt Fig. 1. d. An der Basis desselben sitzen die Saamen, gewöhnlich 2 bis 3, seltner 5 aufrecht auf kurzen aber starken Saamenhaltern (*Podospermia* Fig. 1. e.). Zu beiden Seiten des Mittelsäulchens sieht man von oben die Gefäßbündel, welche die *Vasa conductoria* bilden, bis zu den Saamen herablaufen Fig. 1. f. — Die Gefäßbündel bestehen aus 2, 3 bis 6 Spiralgefäßen, seltner aus einem, die von sehr zartem gestreckten Zellgewebe umgeben sind (Fig. 4). Diese Spiralgefäße (Fig. 4. g) scheinen einfache Spiralgefäße zu seyn, doch war kein Aufrollen derselben zu bewerkstelligen, wodurch sie sich den treppenförmigen oder sogenannten Treppengängen nähern.

§. 3.

Um im Allgemeinen vorerst das beste Lösungsmittel des Farbestoffes auszumitteln, wurden folgende Versuche angestellt:

Wir suchten zunächst die blauen Traubenbeeren so gut als möglich von ihrem Saft und dem Saamen zu befreien, wobei es aber doch nicht ganz möglich war, das saftige grüne gefäßreiche Zellgewebe, welches zunächst unter dem Farbestoff liegt, von dem Epicarpium (den so genannten Hülse) zu entfernen.

Diese Hülse wurden jetzt sorgfältig getrocknet und gepulvert.

Das erhaltene dunkelblaue Pulver gab mit absolutem Alkohol macerirt eine grünlich gelbe, später bräunliche Tinctur. — Mit Weingeist von 80 p. C war die Tinctur bei dem ersten Uebergießen blaß roth, später bräunlich, dann nach langem Stehen braunroth; die braune Farbe gieng durch Säuren in ein schönes Hochroth über. — Weingeist

von 25 p. C. bildete eine sehr schöne dunkelrothe Flüssigkeit; bei einem Zusatz von kohlensaurem Gas war keine besondere Veränderung bemerkbar. — Die mit Weingeist von 10 p. C. erhaltene Tinctur war schön hochroth, doch minder gesättigt. Mit destillirtem Wasser bildete sich ebenfalls eine ähnliche Tinctur; die Farbe war aber, wegen der schleimigten Beschaffenheit der Flüssigkeit, weit unausgeprägter.

S. 4.

Wir begannen jetzt die chemische Analyse auf die näheren Bestandtheile der blauen Traubenhälsen (*sit venia verbo botanicis barbaro!*) damit, daß wir eine halbe Unze des erwähnten Pulvers derselben mit Schwefeläther von 0,735 sp. Gew. auszogen. Die Tinctur war gelbgrün und hinterließ nach dem Verdunsten des Aethers eine trockne leichte, pulverige, grünlich-gelbe mit etwas Roth gemengte Substanz, 4 Gran an Gewicht. Aus dieser wurde durch Wasser der rothe Bestandtheil gelöst, der einen herben Geschmack besaß und durch die Feinlösung stark gefällt wurde. Der im Wasser unlösliche Antheil wurde mit Weingeist von 80 p. C. behandelt, der ihn größtentheils bis auf einen unbedeutenden Rückstand von grünlich-weißer Farbe aufnahm. — Nach dem Verdunsten des Weingeists blieb ein gelblich-grünes Pulver zurück, welches als ein echtes ärmliches Hartharz erkannt wurde und sich durch folgende Merkmale auszeichnete:

Es war ohne Geruch und fast ohne Geschmack.

In der Wärme der Hand war es kaum erweichbar, erst bei einer bedeutenden Erwärmung wurde es weich, aber auch gleichzeitig unter Entwicklung übelriechender Dämpfe zerstört.

Es löste sich leicht, aber in geringer Menge in Aether, Weingeist von 80 p. C. und in Terpentinöl auf.

Mit Wasser wurde die geistige Lösung stark gefällt.

In Wasser und Weingeist von 25 p. C. war das Harz unlöslich.

Essigsäure wirkte ebenfalls nicht darauf.

Wäßrige Kalilösung nahm nur sehr wenig davon auf und bei der Verdünnung entstand ein reichlicher floaiger weißer Niederschlag, die Flüssigkeit blieb grünlich.

Ammoniakflüssigkeit hatte denselben Erfolg.

Concentrirte Schwefelsäure zerstörte (verkohlte) das Harz, ohne es ganz aufzulösen.

Mit salzsaurem Kalk bildete sich in der geistigen Lösung ein leichter Niederschlag.

Das salzsaure Zinnoxidul verhielt sich ebenso.

Bei dem Zusatz von kohlensaurem Kali entstand kein grüner, sondern ein weißer Niederschlag.

Aus diesem Verhalten ergibt sich, daß unser Harz zu den in Aether und Weingeist löslichen Hartharzen gehört. Am nächsten scheint ihm das grüne Harz der Wachholderbeeren verwandt (C. Gmelin's Chemie II. 1250). Uebrigens ist es höchst wahrscheinlich, daß dieses Harz nicht bloß in der äußeren Fruchtschale, sondern auch in dem grünen Zellgewebe und folglich eben-so wohl in den blauen als weißen Trauben vorkomme. — Der im Weingeist unlösliche Rückstand gab sich als Wachs zu erkennen.

S. 5.

Die mit Aether extrahirten Hüllen wurden jetzt wiederholt mit Weingeist von 30 p. C. digerirt, so lange diese Flüssigkeit noch davon roth gefärbt erschien. Es bildete sich eine schöne purpurrothe Tinctur, die durch allmähliges langsame Verdunsten des Weingeists zur Trockne gebracht werden sollte, welches wegen des Gehalts an Traubenzucker sehr schwierig zu bewerkstelligen war. Die schöne rothe Farbe der Tinctur war ohne Zweifel dadurch entstanden, daß den Hüllen, nach dem Verdunsten des Aethers, eine

Spur Schwefelsäure anhing. Als die Masse nach mehreren Tagen eine starke Extract-Consistenz erlangt hatte, war die schöne Purgpurfarbe in eine braunrothe umgewandelt. Das Extract wurde in Wasser gelöst, wobei sich an den Wänden des Gefäßes ein dunkelgrünes geschmackloses in Weingeist und Aether lösliches Weichharz (*Chlorophyll*) absetzte.

§. 6.

Da es uns sehr wahrscheinlich war, daß das eben erwähnte Extract durch die Wärme etwas verändert worden war, so wurde, um den Farbestoff möglichst rein darzustellen, aufs neue folgendermaßen verfahren:

Zwey Drachmen derselben getrockneten Hülsen wurden mit Weingeist von 80 p. C. extrahirt. Die bräunlich gefärbte Tinctur wurde durch Säuren hochroth, durch Alkalien grün. Bei dem Verdunsten des Weingeists wurde sie purpurroth und reagirte jetzt schwach sauer. Das dunkelrothe Extract wurde mit Aether ausgezogen, der das oben beschriebene grünliche Hartharz aufnahm. — Der in Aether unlösliche Antheil des Extracts wurde mit Weingeist von 0,820 sp. Gew. (92 p. C.) so lange ausgewaschen, als dieser noch roth gefärbt erschien. Es blieb jetzt eine rothbraune, sehr klebrige und auffallend süße Substanz zurück, die durch die Leimlösung stark gefällt wurde und demnach aus Farbestoff und Traubenzucker mit noch etwas anhängendem Farbestoff bestand. Der auf diese Weise von den eben genannten Bestandtheilen gereinigte Farbestoff lieferte eine purpurrothe, fast geschmacklose, in dünnen Lagen durchscheinende Substanz, die leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzog und deshalb nicht vollkommen ausgetrocknet werden konnte; sie hatte die Consistenz einer Wilsenmasse, wog 15 Gran und verhielt sich gegen die Auf Lösungsmittel und Reagentien folgendermaßen:

Sie löste sich leicht in Wasser und Weingeist, doch in dem von 0,820 sp. Gew. nur in sehr geringer Menge.

Aether nahm nichts davon auf.

Die wässrige Lösung wurde, auch bis zur Farblosigkeit verdünnt, durch Säuren schön hochroth und durch reines und kohlensäuerliches Kali, so wie durch Kalkwasser schön grün, durch kauftisches Ammoniak gelbgrün.

Sie reagirte sehr wenig sauer; wenn diese anhängende Säure (ohne Zweifel Apfelsäure) sehr vorsichtig (durch ein minimum von Kali) neutralisirt wurde, so war die Flüssigkeit blau-violett und in sehr verdünntem Zustand fast farblos, nach dem Austrocknen aber wieder violett.

Die mit Weinsteinssäure geröthete Lösung wurde bei sorgfältiger Neutralisation ganz farblos, bei einem Zusatz von freier Säure wieder roth (dies erinnert an die schwache Farbe der Mixturen, welche Kal. tart. und Syr. rub. id. erhalten).

Die mit Säuren geröthete Flüssigkeit wurde durch Alkalien blau, nicht grün.

Die Leimlösung und das salzsaure Eisenoxyd wirkten nicht darauf.

Mit dem basisch-essigsauren Blei entstand ein reichlicher grüner Niederschlag *) und die Flüssigkeit war ganz entfärbt; Essigsäure stellte die rothe Farbe wieder her.

Durch salzsaures Zinnoxydul wurde die rothe Farbe erhöht, ohne Niederschlag.

Mit Alaun und kohlensäuerlichem Kali, nach der, in der oben angeführten Abhandlung gegebenen, Vorschrift be-

*) In dem rothen Wein und in dem mit blauen Traubentafeln roth gefärbten weissen Wein ist dieser Niederschlag blau, weil hier außer dem rothen Farbestoff auch der gelbe Traubensaft mit gefällt wird.

handelt, entstand ein graulich-weißer Niederschlag, der dem durch die genannten Reagentien im neuen Wein erzeugten ganz ähnlich ist; bei vorherrschendem Kali war der Niederschlag grün.

Durch schweflichte Säure wurde die Flüssigkeit gelblich; diese gelbe Farbe wurde durch Alkalien grün (nicht roth), durch Säuren roth. Die mit Kali gegrünte Flüssigkeit wurde durch Weinsäure entfärbt; nicht roth; durch Schwefelsäure aber roth.

Ehlorin führte die rothe und die durch Alkalien grün gefärbte Flüssigkeit durch Gelb zur gänzlichen Entfärbung (in die weiße Farbe) hinüber. Weder die rothe noch die grüne Farbe war aus der gelben herzustellen, das Gelb wurde nur durch Alkalien dunkler.

Mit thierischer Kohle digerirt verschwand die Farbe gänzlich.

Der Farbestoff der blauen Trauben ist also ein violetter, nur durch die freie Säure des Traubensaftes gerötheter Extractivstoff. — Die bräunliche Farbe der mit Weingeist von 80 p. C. bereiteten Tinctur entsteht also dadurch, daß dieser Weingeist den Farbestoff mit etwas braunem Gärstoff (S. w. u.) und so wenig freier Säure löst, daß die rothe Farbe erst bei der concentrirten Flüssigkeit hervortritt. — Merkwürdig ist das Verschwinden der Farbe in der mit weinsäurehaltigem Kali vermischten Lösung und das Verhalten gegen die schweflichte Säure, sie zerstört den rothen Farbestoff nicht, sondern neutralisirt ihn in gelb und diese Verbindung wird durch Säuren und Alkalien aufgehoben; die letzteren können da, wo keine freie Säure vorhanden, keine rothe, sondern nur eine violette oder grüne Farbe hervorbringen, im Wein wird deshalb nach der Entfärbung durch schweflichte Säure die rothe Farbe durch Alkalien wieder hergestellt.

Man könnte aus diesen Eigenschaften des Farbestoffes der Trauben manche Betrachtungen über das chemische Verhalten der Pflanzenfarben im Allgemeinen ziehen. Die Farben erscheinen gleichsam als Salzverbindungen neutral, basisch oder sauer. Die blaue und die so nah verwandte violette Farbe sind neutral, die letztere, schwankend zwischen blau und roth, ist sehr veränderlich; wir sehen sie in bestimmten Verbindungen ganz versteckt. — Grün erscheint basisch. — Roth sauer. — Gelb sehen wir aus Roth und Grün durch Chlorin (aber auch im Herbst durch Oxydation, oder bei Mangel an dem desoxydirenden Sonnenlicht) und zwar als eine unveränderliche Farbe hervorgehen; sie erscheint aber auch aus Roth durch starke Basen (Ammoniak) mit Grün gemischt und durch eine Art Neutralisation mit schweflichter Säure als veränderliches Gelb. — Der weiße Farbestoff der Flechten (das Halbharz der *Lecanora tartarea* *) reagirt sauer, wird durch Alkalien zuerst violett-roth (Persio), dann blau (Lackmus) und jetzt durch Säuren roth. — Man könnte daher auf diesen Wege auch zu der Ansicht gelangen, daß in den Pflanzen keine bestimmten Farbestoffe, sondern nur Stoffe mit der besonderen Anlage zu den Farben vorhanden sind, die als Begleiter und äußere Zeugen der vorhergehenden chemischen Veränderungen erscheinen.

§. 7.

Dieselben Hälften wurden jetzt mit Weingeist von 50 p. C. ausgezogen. Die Tinctur war schön violett-roth. Sie wurde mit Leimlösung gefällt; der Niederschlag war unbedeutend und nach dem Austrocknen braun. — Das durch langsame Verdunstung erhaltene Extrakt wurde, wie früher, mit Weingeist von 0,820 sp. G. behandelt, wodurch der

*) S. meine frühere Abhandl. in diesem Archiv B. XVI. S. 135.

größte Theil des Traubenzuckers mit dem ihn begleitenden gelblich-braunen und noch etwas anhängendem rothen Farbestoff ausgeschieden wurde; durch Entfärben dieses Rückstandes mit thierischer Kohle und Verdunsten wurde ein gelber sehr süßer Syrup gewonnen. — Der zur Pillen-Consistenz gebrachte Farbestoff wog 10 Gran.

§. 8.

Die (nach §. 4. 5.) mit Aether und Weingeist behandelten Traubenhülsen hatten eine violett-röthliche Farbe, die sogenannte fuchsfarbenige Farbe der bei der Weinbereitung gut ausgezogenen Hülsen, angenommen. Mit Wasser in einer Temperatur von 15° R. macerirt entstand eine ähnliche gefärbte Flüssigkeit, die nach dem Verdunsten ein dunkelbraunes trocknes Extract lieferte (15 Gran an Gewicht), welches bei der Lösung in Wasser einen graulich-weißen Bodensatz fallen ließ, der aus Weinstein (saurem weinsteinsaurem Kali und weinsteinsaurem Kalk) bestand.

In Weingeist von 80 p. C. war dieses Extract unlöslich. Die wässrige Lösung gab nach dem Verdunsten ein fast geschmackloses Extract.

In Weingeist von 25 p. C. löste sich dieses leicht auf, mit Auscheidung von etwas Weinstein.

Die mit Wasser verdünnte bräunlich-gelbe Lösung blieb bei dem Zusatz von Leimlösung und Gallustinctur unverändert.

Mit salzsaurem Eisenoxyd gieng die Farbe etwas ins grünliche ohne Niederschlag.

Durch Bleyzucker entstand ein reichlicher Niederschlag, der in Essigsäure nicht wieder löslich war.

Bei dem Zusatz von Weingeist von 92 p. C. wurde die Flüssigkeit stark gefällt.

Dieser braune Bestandtheil gehört demnach zu der Gattung des gummichten Extractivstoffes nach

Pfaff (Extractivgummi nach Buchner). Wenn es vielleicht noch gelingen sollte, den braunen Farbestoff durch Kohle zu entfernen, so würde diese Gattung in reines Gummi und extractiven Farbestoff zerfallen.

§. 9.

Nach dieser Behandlung mit kaltem Wasser wurden die Hülfsen wiederholt mit Wasser ausgekocht und das Dekokt verdunstet. Es blieb ein schwarzbrauner, etwas glänzender, trockner Rückstand von schwach adstringirendem Geschmack zurück, 6 Gran an Gewicht.

Er war in Weingeist von 80 p. C. unlöslich, in dem von 25 p. C. löste er sich leicht, bis auf einen äußerst geringen Rückstand, auf. Die Lösung hatte eine kaffeebraune Farbe, wurde durch Weingeist von 92 p. C. nicht gefällt und verhielt sich gegen die Reagentien folgendermaßen:

Mit salzsaurem Eisenoxyd entstand ein reichlicher schmutzig-grüner Niederschlag.

Mit der Leimlösung bildete sich ebenfalls ein reichlicher Niederschlag.

Mit Bleiszucker und Kalkwasser wurden ebenfalls braune Niederschläge erzeugt und die Flüssigkeit wurde fast ganz entfärbt.

Gallustinctur war ohne Wirkung.

Dieses Extrakt bestand demnach aus einem in Wasser und wässrigem Weingeist löslichen braunen Farbestoff, aus der Abtheilung des eisengrünen Farbestoffs.

§. 10.

Die auf die angegebene Weise vollständig extrahirten Hülfsen hatten von 4 Drachmen zwei und eine halbe Drachme an Gewicht verloren. Sie hatten jetzt eine schmutzig-blaue Farbe, die beim Uebergießen mit verdünnter Schwefelsäure in Roth übergieng, ohne daß sich die Flüssigkeit selbst

färbte. — Eine zuckerhaltige Flüssigkeit konnte dadurch nicht in Gährung gesetzt werden.

§. 11.

Es waren demnach folgende nähere Bestandtheile aus den blauen Traubenhälsen abgeschieden worden:

- 1) Ein grünlich: gelbes eigenthümliches Hartharz.
- 2) Pflanzenwachs (der Reif der Trauben).
- 3) Ein violetter extractiver veränderlicher Farbestoff.
- 4) Ein brauner eifengründer Gärbestoff.
- 5) Ein gummiger Extractivstoff.
- 6) Traubenzucker.
- 7) Chlorophyll.
- 8) Weinstein und eine Spur einer freien in Weingeist löslichen Säure (Aepfelsäure).

Von diesen Bestandtheilen gehört der Zucker und der Weinstein vorzugsweise dem Traubensaft an. — Die Eigenschaften des Farbestoffs sind oben §. 6. ausführlich angegeben worden. Da wir aus 2 Drachmen 25 Gran desselben erhalten haben und da nach einer ungefähren Berechnung eine getrocknete Hülse ein Gran schwerer anzunehmen ist, so könnte man für eine Hülse (in so weit dies überhaupt möglich ist) ungefähr 0,2 Gran Farbestoff berechnen. Es gilt dies von den hier bei Bonn cultivirten blauen Weintrauben; die Quantität des Farbestoffs ist natürlich in den verschiedenen Spielarten des Weinstocks und nach dem verschiedenen Grad der Reife der Trauben verschieden. Deshalb ist nothwendig bei Früchten überhaupt die quantitative Bestimmung der Bestandtheile von geringerer Bedeutung. Der Gärbestoff scheint mit dem Farbestoff sehr innig verbunden; die Quantität desselben ist im Ganzen bei unsern Trauben gering.

Der mit dem Traubenzucker verbundene Farbestoff ist wohl von dem gummigen Extractivstoff nicht verschieden; durch seine Löslichkeit in sehr verdünntem Weingeist nähert

er sich der Gattung des gewöhnlichen Extractivstoffes eben so, wie der violette Farbestoff durch seine Löslichkeit in Weingeist von 82 p. C. einen Uebergang zu dem harzigen Extractivstoff zeigt.

§. 12.

Für die Weinbereitung geht aus der Natur des Farbestoffes folgendes hervor: da dieser Stoff leichter in wässrigem Weingeist als in Wasser löslich ist, so wird er nothwendig von einem stärkeren Wein in größerer Menge, als von einem schwächeren aufgenommen; auch würde diese Aufnahme dadurch befördert werden, wenn die Hölzen längere Zeit mit dem schon gebildeten Wein in Berührung bleiben könnten; in wie weit dieses aber für die Güte des Weins zulässig ist, darüber müssen practische Versuche entscheiden. Daß übrigens der vorhandene Farbestoff bei der gewöhnlichen Weinbereitung nie ganz ausgezogen wird, beweisen die ganz fuchsig gewordenen Hölzen des Herbstes von 1826, die man gewöhnlich für gut extrahirt annimmt. Sie gaben mit Wasser eine nur sehr blaß roth gefärbte Flüssigkeit; als sie aber nach dieser Behandlung mit Weingeist von 75 p. C. übergossen wurden, entstand eine braune Tinctur, die durch Säuren sehr schön roth wurde. — Da ferner der violette Farbestoff nur durch die freie Säure roth erscheint, so erklärt sich hieraus leicht, warum die edleren Weinsorten, z. B. unsre Ohrweine stets mehr violettroth, die geringeren Landweine hingegen, welche weniger Weingeist und mehr Säure enthalten, mehr hochroth gefärbt sind, wobei übrigens noch zu berücksichtigen ist, daß man an der Ohr, unter den gewöhnlichen Trauben, noch eine besondere Spielart des Weinstocks cultivirt, welche sich durch die reiche Menge ihres Farbestoffes auszeichnet.