ARCHIV DER PHARMACIE.

CXXXXIX. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Untersuchung der Samen von *Helianthus annuus*;

von

Prof. Dr. H. Ludwig und A. Kromayer
in Jena.

Ueber die Samen der Sonnenblume weiss man chemisch nicht viel mehr, als dass sie Oel geben. In Geiger's Handbuch der Pharmacie, Abth. Pharmaceutische Botanik, finden wir darüber angegeben: „Die Sonnenblume stammt aus Peru und Mexiko. Die Achenen sind länglich, stumpf, etwas plattgedrückt, vierseitig, mit zwei scharfen und zwei stumpfen Kanten, schwarz oder grau, glatt; der Kern ist weiss. Aus diesen Kernen presst man ein mildes, reines, fettes Oel, Sonnenblumensamenöl, *Oleum seminis Helianthi*, welches zu Speisen, Salat, zum Brennen in Lampen u. s. w. benutzt werden kann. In Amerika wird der Samen zerstampft und zu Brod verbacken, oder auf andere Weise zubereitet, genossen; auch dient er zu Vogelfutter. Die jungen geschälten Stengel können als Gemüse, wie Artischocken, genossen werden.“

Nach Schübler liefert 1 württembergisches Simri Sonnenrosensamen 8 kölnische Pfunde Oel. Nach Gaudiac und Boussingault geben 100 Gewth. Sonnenblumensamen 15 Gewth. Oel und 80 Gewth. Oelkuchen.

Brandenburg fand bei Einäscherung der trocknen Stengel, Blätter und Blumen von *Helianthus annuus* 10,8 Proc. Asche, wovon 4,5 Proc. in Wasser lösliche Salze. (*L. Gmelin's Handb. der theor. Chemie. 2. Bd. 2. Abth. S. 1289.*)

John fand im frischen Mark der Stengel von *Helianthus annuus* 83,3 Proc. Wasser, 10,2 Proc. Medullin (wir nennen es jetzt Pflanzenzellstoff, Cellulose), 1 Proc. Gummi, Aepfelsäure, äpfelsaures Kali und äpfelsauren Kalk, Citronensäure; 1,5 Proc. Salpeter und 1 Proc. phosphorsaures, schwefelsaures und salzsaures Kali, phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd. (*L. Gmelin u. a. O.*)

Die in der ersten Entwicklung begriffene Pflanze enthält nach Dessaignes Asparagin. Die Wurzel nach Braconnot Inulin. (*Rochleder, Chemie und Physiologie der Pflanzen. 1858. S. 67.*)

Darauf beschränkt sich unsere chemische Kenntniss der Theile der Sonnenblume. Was uns zur Vornahme einer chemischen Untersuchung der Samen veranlasste, war die prächtig canariengelbe Farbe, welche die von der purpurschwarzen Schale befreiten weissen Kerne derselben beim Uebergiessen mit Kali- oder Natronlauge augenblicklich annahmen. Wir hofften das farblose Chromogen dieser Samen zu isoliren und eine gewisse Beziehung desselben zu den in der Familie der *Compositen* so häufig auftretenden gelben Farbstoffe aufzufinden. Man möge daher verzeihen, wenn wir bei Mittheilung unserer Untersuchung vorzugsweise auf dieses Chromogen etwas näher eingehen und von den übrigen Bestandtheilen der Samen nur einige dürftige qualitative Reactionen angeben. Wir sind darin mit Rochleder völlig einverstanden, dass der Pflanzenphysiologie nur ein allseitiges Studium der neben einander vorkommenden Stoffe einer Pflanze frommen könne. Die Chemie ist eben so wenig wie Rom in einem Tage gebaut, und gestatte man deshalb uns Mitarbeitern im chemischen Weinberge, einen Baustein nach dem andern beizutragen.

Die zur Untersuchung dienenden Samen waren im Jahre 1857 im Thalstein bei Jena geerntet worden, vollkommen gesund und gut getrocknet. Sie wurden durch Absieben und Auslesen von fremdartigen Theilen und einzelnen tauben Samen befreit. Ein Theil der Schliessfrüchte wurde von der violettschwarzen harten Schale befreit und diese, so wie die öligen weissen Kerne für sich untersucht. Das Gewichtsverhältniss zwischen Schalen und Kernen war beinahe wie 1 : 1.

Die Schalen lieferten eine Asche, reich an Kali und Kalk; etwas Talkerde und Eisenoxyd wurde ebenfalls darin nachgewiesen.

Der kalt bereitete, wässrige Auszug der Schalen war bräunlich gefärbt. Chlorcalcium fällte denselben flockig, weiss; der Niederschlag löste sich nicht in Essigsäure (Anwesenheit von Oxalsäure).

Eisenchlorid gab keine Fällung, noch auffallende Farbenveränderung.

Essigsaures Bleioxyd bewirkte gelblich-weiße Fällung.

Kupfervitriol und Kalilauge, mit dem Auszuge gekocht, zeigten keine Reduction zu Kupferoxydul.

Der noch übrige Theil des Auszugs wurde mit Bleizuckerlösung gefällt, der gewaschene Niederschlag im Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt und das Filtrat im Wasserbade eingedunstet. Es hinterblieb eine geringe Menge bräunlicher sauer reagirender Substanz, welche beim Glühen auf dem Platinblech sich stark aufblähte und unter Brodgeruch verkohlte, dann völlig verbrannte. Auch diese saure Masse zeigte bei der Trommer'schen Probe keine Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul.

Eine neue Menge Samenschalen wurde mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Auf Zusatz von essigsaurem Natron im Ueberschuss entstand ein reichlicher weisser Niederschlag, der getrocknet und gegläht einen mit Salzsäure stark brausenden Rückstand liess. (Oxal-

saurer Kalk, durch Glühen in kohlensauren Kalk umgewandelt.)

Beim Ausziehen einer neuen Portion der Samenschalen mit ammoniakalischem Wasser wurde ein stark braungefärbter Auszug erhalten, welcher bei Neutralisation mit Essigsäure, einzelne stickstoffhaltige bräunliche Flöckchen fallen liess, die sich wie Legumin verhielten. Beim schwachen Ansäuern der von ihnen abfiltrirten Flüssigkeit mit Essigsäure schieden sich noch einige solcher Flöckchen aus.

Diese qualitativen Reactionen lassen uns über die Natur des Farbstoffs im Unklaren. Sie zeigen aber:

- 1) die Gegenwart von Oxalsäure, die theilweise als im Wasser lösliches Salz, wohl als oxalsaures Kali, theilweise als darin unlöslicher oxalsaurer Kalk vorhanden ist;
- 2) die Gegenwart einer syrupartigen, der Aepfelsäuregruppe angehörigen Säure;
- 3) eines stickstoffhaltigen Körpers der Legumingruppe;
- 4) die Abwesenheit des Zuckers und
- 5) die Abwesenheit des durch Alkalien gelb, durch Eisenoxysalze grün werdenden Stoffes der Kerne.

Die weissen öligen Kerne. 30 Grm. von der äusseren Schale sorgfältig befreite Schliessfrüchtchen (kurzweg Kerne) wurden zerrieben, mit Aether ausgezogen, um das fette Oel zu entfernen. Das fette Oel betrug über 40 Proc. dieser enthülseten Kerne.

Die mit Aether erschöpfte Masse wurde zweimal hinter einander mit kaltem Weingeist von 80 Volumproc. ausgezogen, die weingeistigen Auszüge durch Destillation von dem grössten Theile des Weingeistes befreit und das dem Rückstande noch beigemengte fette Oel durch Filtration getrennt. Das so erhaltene hellbräunliche Filtrat wurde durch Bleizuckerlösung gefällt und der gesammelte, ausgewaschene, schön hellgelbe Niederschlag im Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte wasserhelle Flüssigkeit wurde im Wasserbade bis zum dünnen Syrup eingedunstet. Auch

nach längerem Stehen hatte sich aus demselben nichts Krystallinisches abgeschieden. Im Wasserbade trocknete der Syrup zu einer hellbräunlichen ins Grüne ziehenden Masse ein. Diese schmeckt säuerlich, etwas adstringierend und löste sich leicht im Wasser zu einer das blaue Lackmuspapier stark röthenden Flüssigkeit auf. (Die Kerne selbst schmecken mild, durchaus nicht adstringierend.) Aether löste davon nichts. Durch Alkalien wurde die wässerige Lösung intensiv gelb gefärbt; auch die kleinste Menge der Säure lässt sich noch durch diese charakteristische Reaction erkennen.

Eisenchlorid brachte in der Säurelösung eine sehr schöne dunkelgrüne Färbung hervor, die auf Zusatz von Ammoniak zuerst in Violett, dann in Braun übergeng.

Salpetersaures Silberoxyd gab nur schwache Trübung; bei Zusatz eines Tropfens Ammoniakflüssigkeit fand augenblicklich eine starke Reduction von Silber statt, welches sich als Metallspiegel an die Glaswandungen legte.

Leimlösung gab keine Fällung, auch nicht auf Zusatz von Salzsäure; Kupfervitriol und Kalilauge keine Reduction zu Kupferoxydul; als aber die Säure einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht worden war und nun erst der Trommerschen Probe unterworfen wurde, zeigte sich eine kräftige Reduction zu Kupferoxydul.

Diese ersten Versuche zeigten, dass wir es mit einer adstringirenden Säure, einer sogenannten eisengrünenden Gerbsäure zu thun hatten.

Die vom Bleizucker-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Bleiessig keine weitere Fällung. Die ganze Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoffgas vom Blei befreit und das Filtrat im Wasserbade eingedunstet. Der Rückstand hatte eine braune Farbe und zähe Beschaffenheit, schmeckte süsslich und löste sich leicht in kaltem Weingeist von 80 Volumprocent. Mit Aether gemischt schied die weingeistige Lösung einen dicken braunen

Syrup ab, von deutlich süßem Geschmack. Längere Zeit stehen gelassen, zeigten sich in diesem vom Aether-Alkohol getrennten Syrupe keine Krystalle.

Bei der Trommerschen Probe zeigte die Flüssigkeit keine Reduction zu Kupferoxydul; diese Reduction trat aber sofort sehr kräftig ein, als der Syrup erst einige Augenblicke mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und nun erst mit wenig Kupfervitriol und überschüssigem Kali erhitzt wurde. Der süßliche Syrup löste sich leicht im kalten Wasser. Wurde diese Lösung längere Zeit gekocht und dann die Flüssigkeit mit Kupferoxydhydrat und Kalilauge erwärmt, so schied sich schön hochrothes Kupferoxydul aus. Zur näheren Ermittlung, ob wirklich gährungsfähiger Zucker vorhanden sei, wurde ein Theil des Syrups mit Bierhefe versetzt, bei etwa 15° C. stehen gelassen und das Gährungsgefäß mit einem in Kalkwasser getauchten Gasentwickelungsrohre verschlossen. Zur Gegenprobe wurde eine Portion derselben Hefe mit etwas destillirtem Wasser vermischt in einem ähnlichen Apparate neben den ersten hingestellt. Es entwickelte sich in dem ersten Apparate im Verlaufe des ersten und der folgenden Tage reichlich Kohlensäuregas, während die reine wässrige Hefe nur höchst wenig Gas entweichen liess. Jede der beiden Flüssigkeiten wurde nach Verlauf einiger Tage der Destillation unterworfen und das specifische Gewicht beider Destillate bei gleichen Temperaturen bestimmt. Während das spec. Gewicht des Destillats der mit Wasser stehen gebliebenen Hefe = 1,000 war, zeigte das Destillat der gegohrenen Flüssigkeit aus dem fraglichen zuckerhaltigen Saft = 0,9995. Es enthielt sonach der durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällte Syrup etwas Zucker, aber im Verhältniss zur ganzen Menge nur wenig. Die Umwandlung in einen das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirenden Körper durch blosses Kochen der Lösung, so wie auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure deutet auf einen reichlichen Gehalt des Syrups an einem dem Inulin nahe-

stehenden Körper hin. Da aber Inulin im Weingeist unlöslich ist, so konnte der Syrup einen zwischen Inulin und Zucker stehenden, in Weingeist löslichen Körper enthalten. Es müssen weitere Untersuchungen die Natur dieses Körpers aufhellen.

Die mit Weingeist von 80 Volumprocent erschöpfte Masse der Kerne wurde nun mit kaltem Wasser behandelt. Bleizuckerlösung brachte in dem wässerigen Auszuge einen gelben Niederschlag hervor, welcher sich wie der Bleiniederschlag des weingeistigen Auszugs verhielt.

Der auch im kalten Wasser ungelöst gebliebene Theil der Kerne wurde nun mit ammoniakalischem Wasser behandelt. Dieser Auszug hatte eine grünlich-braune Farbe; mit Essigsäure schwach angesäuert, entstand in demselben sofort ein dickflockiger Niederschlag, welcher stickstoff- und schwefelhaltig war und gegen Reagentien sich wie Legumin verhielt. Aus einem zweiten Auszuge mit ammoniakalischem Wasser wurde durch Essigsäure noch etwas Legumin gefällt.

Der nun zurückbleibende Theil der Kerne verhielt sich wie Cellulose, gemengt mit einer schon durch verdünnte Schwefelsäure in der Wärme in Zucker überführbare Substanz (ob Inulin?). Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben, löste sich die Masse beinahe vollständig auf. Wurde die Lösung in Wasser gegossen, so schieden sich wieder Flocken aus, die sich in concentrirter Schwefelsäure wieder auflösten. (Mulder's Substanz des hornartigen Pflanzenalbumens, isomer mit Cellulose.) Es wäre jetzt an der Zeit, alle diejenigen qualitativ mehr oder weniger von einander verschiedenen Körper, welche man unter dem Namen Cellulose zusammenfasst, genauer zu untersuchen. Da giebt es eine Cellulose, unlöslich in Kalilauge, eine andere darin lösliche, eine in concentrirter Schwefelsäure lösliche und durch Wasser nicht fällbare, eine solche durch Wasser fällbare; eine in mässig verdünnter Schwefelsäure unlösliche und eine darin lösliche, allen ist die Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$

oder $C^{24}H^{21}O^{21}$ gemeinschaftlich. Wir haben jetzt ein Heer von Zuckern, Manniten, Gummiarten, warum sollte die Cellulose allein allüberall nur die eine sein?

Zur Darstellung einer grösseren Portion der eisen-grünenden Gerbsäure wurden 360 Grm. der von der harten Schale befreiten Schliessfrüchtchen fein zerrieben und mehrere Male hinter einander mit 80procentigem Weingeist ausgekocht, ohne dass vorher eine Entfernung des fetten Oeles durch Aether statt gefunden hatte. Die alkoholischen Auszüge waren gelblich gefärbt und setzten nach einigem Stehen etwas fettes Oel ab, von welchem sie durch Abgiessen und Filtriren vollkommen getrennt wurden. Die klaren Auszüge wurden durch Destillation grösstentheils vom Weingeist befreit, während ein Strom von Wasserstoffgas durch den Destillirapparat geleitet wurde, um die Einwirkung des Sauerstoffgases der atmosphärischen Luft auf die in Lösung befindliche Gerbsäure abzuhalten.

Aus dem flüssigen Retortenrückstande hatte sich eine braune gallertartige Masse abgeschieden, welche auf einem Filter gesammelt und zur weiteren Untersuchung eine Nacht bei Seite gelegt wurde. (Weiter unten kommen wir auf diese Masse wieder zurück.) Die davon abfiltrirte klare, bräunlich gefärbte Flüssigkeit wurde mit Bleizuckerlösung gefällt, der erhaltene schön hellgelbe Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und im Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Nach dem vorsichtigen Verdunsten der vom Schwefelblei abfiltrirten farblosen Flüssigkeit im Wasserbade blieb die Gerbsäure als eine bräunlich-gelbe, amorphe Masse zurück, welche zerrieben ein nur wenig gefärbtes Pulver darstellte. An der Luft wurde sie aber wieder feucht und klebrig, was wohl von noch anhängender Essigsäure herrühren mochte. Sie wurde deshalb wieder im Wasser gelöst, aus der Lösung durch Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag sorgfältig ausgewaschen und im Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoffgas

zersetzt. Nach dem Verdunsten der vom Schwefelblei abfiltrirten farblosen Flüssigkeit im Wasserbade wurde nun eine hellgrün-gelbe amorphe Masse erhalten, die zerrieben ein beinahe weisses Pulver, mit einem schwachen Stich ins Gelbe, lieferte. Dieses Pulver blieb jetzt, an der Luft liegend, völlig trocken. Die so erhaltene Säure verhielt sich nun wie folgt:

In der Proberöhre erhitzt, schmolz sie anfangs, färbte sich sodann rasch braun und verbreitete dabei einen Geruch, der an den des gebrannten Kaffees erinnerte; bei stärkerer Hitze entweichen brenzliche, saure Destillationsproducte und zurück blieb eine schwarze, schwer verbrennliche Kohle.

Auf dem Platinbleche erhitzt, verkohlte die Masse und verbrannte dann, ohne Asche zu hinterlassen.

Im Wasser und im Weingeist von 80 Volumprocent löste sich die Säure leicht und vollständig auf.

Aether löste nichts davon.

Alkalien färben die wässrige Auflösung, ohne einen Niederschlag zu bilden, intensiv gelb, namentlich Aetzkali und Aetznatron.

Kalkwasser bringt in der wässrigen Lösung der Säure einen gelben Niederschlag hervor. Mit überschüssigem Kalkwasser vermischt, einige Zeit der Luft ausgesetzt, verändert der gelbe Niederschlag seine Farbe in Braun; einige Tropfen Salzsäure lösen dann alles zu einer klaren, aber braungefärbten Flüssigkeit auf, während der frisch gefällte, gelbe Niederschlag in Salzsäure völlig farblos löslich ist.

Concentrirte Schwefelsäure färbt die wässrige Lösung der Säure schön roth; beim Erwärmen des Gemisches geht die Färbung durch Violett in Schwarz über.

Concentrirte Salpetersäure bringt ebenfalls schön rothe Färbung hervor. Beim Erwärmen entfärbt sich die Flüssigkeit unter Entwicklung salpetriger Dämpfe.

Concentrirte Salzsäure wirkt in der Kälte nicht auf die Säure; beim Erwärmen damit tritt schwach rothe

Färbung ein. Direct mit wenig Kupfervitriol und überschüssiger Kalilauge erwärmt, bewirkt die Säure keine Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul, wohl aber, wenn sie vorher mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure gekocht wurde.

Eisenchlorid bringt prachtvoll dunkelgrüne Färbung damit hervor, welche auf Zusatz von Ammoniak in Violett übergeht.

Salpetersaures Silberoxyd giebt geringe weisse Trübung; auf Zusatz von Ammoniak entsteht sogleich eine Reduction von metallischem Silber, welches sich theilweise als Spiegel an die Glaswandungen anlegt.

Leimlösung keine Veränderung.

Kaliumeisencyanür keine Fällung.

Neutrales und basisch-essigsäures Bleioxyd schön hellgelbe Niederschläge.

Zusammensetzung der Säure.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd lieferten:

- I. 0,316 Grm. der bei 100⁰C. getrockneten Säure
0,614 Grm. Kohlensäure und 0,117 Grm. Wasser.
- II. 0,300 Grm. bei 100⁰C. getrocknete Säure
0,586 Grm. Kohlensäure und 0,161 Grm. Wasser.

Daraus ergeben sich folgende Procente:

	I.	II.
C =	52,99	53,27
H =	4,11	5,97
O =	42,90	40,76
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Die Wasserstoffbestimmung unter I., folglich auch der aus der Differenz ermittelte Sauerstoff unter I. ist als nicht sicher aus der Berechnung ausgeschlossen worden. Mit Benutzung der übrigen Zahlen berechnen wir für das Hydrat der bei 100⁰C. getrockneten Säure die Formel $C^{14}H^9O^8$. Diese Formel verlangt folgende Procente:

	berechnet.
C ¹⁴ = 84	53,50
H ⁹ = 9	5,73
O ⁸ = 64	40,77
157	100,00.

Bei Analyse von zwei verschiedenen Bleisalzen, erhalten durch Fällung der wässerigen Lösung der Säure von verschiedener Darstellung durch Bleizuckerlösung, Auswaschen und Trocken bei 100⁰ C. wurden gefunden:

I. 0,417 Grm. Bleiniederschlag lieferten 0,1648 Grm. Bleioxyd.

II. 0,321 Grm. Bleisalz lieferten 0,142 Grm. Bleioxyd.

Daraus ergeben sich folgende Procente:

	I.	II.
Bleioxyd =	39,5	44,236
Säure =	60,5	55,764
	100,0	100,000.

Die Formel PbO, C¹⁴H⁸O⁷ verlangt:

PbO	= 42,990
C ¹⁴ H ⁸ O ⁷	= 57,010
	100,000.

Bei Verbrennung des Bleisalzes II. mit chromsaurem Bleioxyd wurden erhalten aus 0,332 Grm. des bei 100⁰ C. getrockneten Bleiniederschlags 0,395 Grm. Kohlensäure und 0,098 Grm. Wasser. Daraus ergeben sich die Procente:

gefunden	Nach der Formel 20(PbO, C ¹⁴ H ⁸ O ⁷) + PbO, HO berechnet.
C = 32,440	C = 31,618
H = 3,277	H = 3,030
O = 20,047	O = 21,229
PbO = 44,236	PbO = 44,123
100,000	100,000.

Die adstringirende, eisengrünende, den Leim nicht fällende Säure in den Samen von *Helianthus annuus* hat sonach die Formel HO, C¹⁴H⁸O⁷ und gehört in die Gruppe der besonders von Rochleder und seinen Schülern so eifrig studirten Gerbsäuren, die man deshalb

wohl die Rochlederschen Gerbsäuren nennt. Unter den bekannten Gliedern dieser Gruppe gleicht unsere Säure in der Formel und in manchen physischen Eigenschaften der Kaffeegerbsäure, deren Bleioxydsalze Rochleder zu $5\text{PbO}, 3\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^7$ und $4\text{PbO}, 3\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^7$ fand (*Ann. der Chem. u. Pharm. April 1848. Bd. LXVI. Heft 1. S. 36 u. 37*). Payen giebt das Aequivalent seiner mit der Kaffeegerbsäure identischen Chlorogensäure in ihrem Bleisalze zu $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^7$ (d.i. die wasserfreie Säure). (*Vergl. Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. Mai 1849. Tom. XXVI. pag. 115.*)

Die adstringirende Säure der Sonnenblumensamen unterscheidet sich aber bestimmt von der Kaffeegerbsäure dadurch, dass sie nicht wie diese Viridinsäure liefert, wenn sie mit Alkalien zusammen, der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird.

Wir wollen sie deshalb Helianthsäure nennen, auf die Gefahr hin, dass sie auch noch in vielen anderen Compositen gefunden wird. Dass wo nicht dieselbe, so doch eine in ihrer Reaction gegen Alkalien ähnliche Säure in den Samen aller Compositen vorkomme, möchten wir behaupten, da wir uns durch den Versuch davon überzeugten, dass die farblosen entwickelten oder unentwickelten Achenen vieler Compositen beim Benetzen mit Kalilauge augenblicklich eine intensiv gelbe Färbung annehmen, wie sie die ausgeschälten Kerne der Sonnenblumensamen, ebenfalls mit Kali annehmen. Wir haben in dieser Beziehung mit Erfolg geprüft: die Samen von *Lappa tomentosa*, *Achillea millefolium*, *Artemisia vulgaris*, *Sonchus oleraceus*, *Sonchus arvensis*, *Taraxacum officinale*, *Cichorium Intybus*, *Leontodon hastifolius*, *Crepis biennis*, *Cirsium arvense*, *Senecio vulgaris*, *Pyrethrum Parthenium* u. a. Es scheint aber auch, als ob bei manchen Compositensamen im reifen Zustande eine Veränderung der Helianthsäure oder der ihr ähnlichen Säure vor sich gehe. So wurden z. B. die reifen Schliessfrüchte von *Sonchus arvensis* mit Kalilauge intensiv blutroth gefärbt,

während die Fruchtknoten der noch blühenden Pflanze, also die werdenden Schliessfrüchte, durch Kalilauge nur intensiv gelb gefärbt wurden.

Samen von Pflanzen aus anderen Familien zeigen gewöhnlich keine gelbe Färbung bei Einwirkung von Kalilauge, so die entschälten Samen von *Cannabis sativa*, *Ricinus communis*, *Paeonia officinalis*, *Curcubita Citrullus*, *Cucumis Melo*, *Cucumis sativa*. Hingegen die entschälten Bucheneckern (von *Fagus sylvatica*) färben sich mit Kalilauge ebenfalls gelb.

Ob der durch Einwirkung von Alkalien aus der Helianthsäure entstehende gelbe Farbstoff in einer nahen Beziehung und in welcher Beziehung zu den in den Compositenblumen so häufig auftretenden gelben Farbstoffen steht, bleibt noch zu ermitteln. Die Arbeiten Schlieper's über die Farbstoffe des Saflors (*Ann. der Chem. u. Pharm. Juni 1846. Bd. LVIII. S. 357—374*) haben darin ein Saflorgelb = $C^{24}H^{15}O^{15}$ und ein Saflorroth, Carthamin = $C^{14}H^8O^7$ nachgewiesen. Die procentische Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Substanz giebt er an zu:

	berechnet	gefunden
C^{14} =	56,75	56,90
H^8 =	5,40	5,60
O^7 =	37,85	37,50
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Es stellt sich heraus, dass Carthamin und Helianthsäure nur durch 1 Aeq. Wasser, welches Carthamin weniger enthält, als die Helianthsäure, sich von einander unterscheiden.

Sollte sich Helianthsäure in Carthamin überführen lassen? Weitere Untersuchungen werden diese Frage beantworten. Dieser Ansicht günstig ist die Entstehung rother Lösungen beim Zusammentreffen mit den wasseranziehenden Säuren, Schwefelsäure und Salpetersäure.

Den gelben Farbstoff des Saflors $C^{24}H^{15}O^{15}$ erklärt Schlieper für einen echten Extractivstoff.

Die Helianthsäure würde diesen Namen ebenfalls verdienen, wenn wir nicht die vagen Begriffe mit dem Namen Extractivstoff verbinden, welche noch jetzt über diese unglückliche Gruppe von Pflanzensubstanzen verbreitet sind, indem man Extracte mit Extractivstoffen verwechselt. Ich meine hier vielmehr die Extractivstoffe Vauquelin's, welche neben ihrer Löslichkeit im Wasser und Weingeist Farblosigkeit besitzen, aber beim Abdampfen ihrer Lösung an der Luft braune Färbung annehmen, wie sie die wässerigen Pflanzenextracte ebenfalls besitzen. Fourcroy (*Système des connaissances chimiques. Tom. VII. pag. 311*) sagt darüber: „C'est en examinant la sève des arbres que Vauquelin a été conduit à la connaissance de l'extractif. En considerant ce principe dissons dans l'eau de végétation, il remarque que ce liquide sans couleur au moment où il sort de ses canaux en prend une plus ou moins brune par son exposition à l'air, que les suc exprimés des plantes deviennent également bruns ou fauves par le contact de l'air et de la lumière; que pendant leur évaporation il se forme à leur surface une pellicule brune ou rougeâtre etc. La dissolution de tous les extraits pharmaceutiques dans l'eau rougit la teinture de tournesol etc.

In der von Fourcroy citirten Arbeit Vauquelin's „Ueber den Saft der Gewächse“ (*im Auszuge in v. Crell's chemischen Annalen. 1800. 5. Stück. S. 406—416*) finden sich Analysen des Saftes von *Ulmus campestris*, *Fagus sylvatica*, *Carpinus sylvestris*, *Betula alba*, *Aesculus Hippocastanum*. Unter den von Vauquelin darin aufgefundenen Substanzen finden sich: essigsaures Kali, essigsaurer Kalk, Zucker, Gerbstoff und eigentlicher Extractivstoff.

Wir werden also nicht fehlgreifen, wenn wir die sogenannten Rochlederschen Gerbsäuren, denen aber die Haupteigenschaft des Gerbstoffs, nämlich den Leim zu fällen und zu gerben, abgeht, als die wahren Vauquelinschen Extractivstoffe hinstellen, von denen bis

auf Weiteres jede Pflanze ihren besonderen besitzen mag, bis genauere Untersuchungen nachgewiesen haben werden, welche Pflanzengruppen dieselben Extractivstoffe besitzen. Unsere Helianthsäure wird sich bei der Untersuchung anderer Pflanzen aus der grossen Familie der Compositen, wohl als der dieser Familie eigenthümliche Extractivstoff herausstellen.

Es ist endlich einmal Zeit, dass das vornehme Achselzucken über die Extractivstoffe aufhört und dass genaue Untersuchungen in der von Rochleder eingeschlagenen Richtung das dunkle Gebiet dieser für die Pflanzenphysiologie so wichtigen Stoffe erhellen.

Es bleibt noch übrig, den braunen gallertartigen Körper zu besprechen, der sich bei der Darstellung der Helianthsäure aus der weingeistigen Lösung beim Abdestilliren des Weingeistes ausgeschieden hatte. Derselbe besass einen faden, seifenartigen Geschmack, reagirte neutral und brachte auf Papier einen bleibenden Fettflecken hervor. Beim Kochen mit Wasser quoll er zu einer kleister- oder seifenleimartigen, fadenziehenden Masse auf, in welcher weder Gerbsäure, noch Kaliumeisencyanür eine Veränderung hervorbrachten. Im Wasserbade konnte dieser gallertartige Körper nicht völlig trocken erhalten werden; es schied sich immer etwas Oel davon ab. Vom Aether wurde der Körper beinahe vollständig gelöst; die Lösung liefert verdunstet wieder eine Gallerte, welche mit Wasser behandelt abermals schleimig aufschwoll. Mineralsäuren coagulirten die schleimige Flüssigkeit schnell, unter Fällung dicker, weisser, käsiger Klumpen. Essigsäure brachte nur eine weisse Trübung hervor.

Die durch Salzsäure ausgeschiedenen Flocken liessen sich im Wasserbade ebenfalls nicht austrocknen, sondern schieden immer Oel ab.

In der Proberöhre erhitzt, entwickelte dieser Körper Ammoniak, er hielt also Stickstoff. Auf dem Platinblech geglüht, hinterliess er eine sauer reagirende Kohle. Der

Körper musste also Phosphor enthalten, welcher nach der Verbrennung als Phosphorsäure hinterblieb. Ein Theil der durch Salzsäure ausgeschiedenen klumpigen Masse wurde mit rauchender Salpetersäure oxydirt, die Flüssigkeit mit Kalkwasser neutralisirt, eingedampft und der Rückstand geglüht. Der Glührückstand wurde in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst, wobei ein unlösliches Pulver blieb, das auf Zusatz von Wasser verschwand und durch Chlorbaryum als Gyps erkannt wurde. Die Lösung, mit molybdänsaurem Ammoniak geprüft, lieferte sogleich einen schön gelben Niederschlag. Der Körper enthielt sonach wirklich Phosphor und auch etwas Schwefel.

Wasser griff die durch Salzsäure gefällten Flocken nicht mehr an; Ammoniakflüssigkeit löste dieselben. Fügt man zu dieser Lösung Essigsäure, so entstand weisse Trübung; Bleiessig brachte in dieser Lösung sogleich einen starken flockigen Niederschlag hervor. Liess man die durch Salzsäure abgeschiedenen Flocken längere Zeit auf Filtrirpapier liegen, so verminderte sich ihr Volum immer mehr und das Papier zeigte Oelflecken.

Ein Theil des ursprünglichen gallertartigen Körpers wurde mit Wasser angerührt und mit Salzsäure angesäuert; die nach einigem Stehen vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdunstet und der erhaltene Abdampfrückstand geglüht. Die hinterbleibende Asche reagirte alkalisch.

Es wurden Versuche angestellt, durch Mischung des aus Sonnenblumensamen gewonnenen Legumins mit Helianthsäure ähnliche Verbindungen hervorzubringen, allein erfolglos.

Unter allen uns bekannten Körpern finden wir nur einen, der sich der eben besprochenen Substanz ähnlich verhält, nämlich die sogen. Cerebrinsäure von Fremy, von welchem Körper Herr Dr. Wilhelm Müller (*Ann. der Chem. u. Pharm. März 1858. Bd. CV. S. 361—382*) nachgewiesen, dass er keine sauren Eigenschaften besitzt,

den er deshalb Cerebrin zu nennen vorschlägt. Müller's Cerebrin hat die Formel $C^{34}H^{33}NO^6$, ist also schwefel- und phosphorfrei, während Frémy in seiner Cerebrinsäure ausser C, H, N und O auch Phosphor fand und zwar 0,9 Proc. desselben. v. Bibra fand im Cerebrin nur 0,52 Proc. Phosphor.

Frémy, v. Bibra und W. Müller stimmen darin überein, dass dieser Körper im Wasser aufquellte, wie Stärkmehl im Wasser zu Kleister; ferner dass er sich im Alkohol und im Aether löse. Nach Frémy wird das Cerebrin (seine Cerebrinsäure) von Oelphosphorsäure begleitet.

Es ist also nicht unwahrscheinlich, dass unser gallertartiger Körper aus den Sonnenblumensamen ein solches Gemenge von einer cerebrinähnlichen Substanz mit Glyceroleophosphorsäure gewesen ist. Gobley fand ja ähnliche Stoffe im Thierei, warum sollten sie nicht auch im Pflanzenei vorkommen? Jedenfalls verdient dieser Gegenstand eine gründliche Untersuchung.

Im Vorstehenden haben wir die Existenz folgender Stoffe in den entschälten Samen der Sonnenblume nachgewiesen:

1) Eine eigenthümliche Säure aus der Gruppe der Rochlederschen Gerbsäuren, der wir den Namen *Helianthensäure* gegeben und für welche wir die Formel $HO, C^{14}H^8O^7$ ermittelt haben.

2) Fettes Oel, gegen 40 Proc. der entschälten Kerne betragend.

3) Zucker, gährungsfähiger; in geringer Menge.

4) Einen in Weingeist löslichen, durch Aether daraus syrupartig fällbaren Körper, direct nicht gährungsfähig, das Kupferoxyd bei Trommer's Probe nicht reducirend. Beim Kochen für sich, oder mit Säuren in einen das Kupferoxyd zu Oxydul reducirenden Stoff übergehend. (Mittelstufe zwischen Inulin und Zucker?)

5) Legumin.

6) Einen in kaltem Wasser und Weingeist unlös-

lichen Stoff, durch Kochen mit verdünnter Säure in einen das CuO zu Cu^2O reducirenden Körper umzuwandeln. (Ob Inulin?)

7) Mulder's Substanz des hornartigen Pflanzenalbumins. (Cellulose ähnlicher Stoff, in concentrirter Schwefelsäure löslich, durch Wasser daraus fällbar.)

8) Ein dem Cerebrin und der Oleophosphorsäure ähnliches Gemenge.

9) Cellulose.

Wir werden suchen, das Unbestimmte in dem eben Mitgetheilten durch weitere Versuche in Bestimmtes zu verwandeln.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der polytechnischen Schule in Hannover;

von

Dr. Carl Kraut.

3. Ueber die Gehaltsbestimmung der Schwefelsäure.

Bekanntlich hat die von Mohr in Vorschlag gebrachte Kleesäure nicht überall die Schwefelsäure als Grundlage der alkalimetrischen Flüssigkeiten zu verdrängen vermocht und Chemiker und Fabrikanten bedienen sich mit Vorliebe der Schwefelsäure. Im Folgenden sollen zwei Methoden beschrieben werden, deren ich mich seit Jahren mit bestem Erfolge bediene, wenn es sich darum handelt, 1) den Gehalt einer bereits verdünnten und zu alkalimetrischen Versuchen bestimmten Schwefelsäure zu ermitteln, und 2) eine alkalimetrische Flüssigkeit von im Voraus zu bestimmendem Wirkungswerth herzustellen.

Um den ersten Zweck zu erreichen, glüht man Bleioxyd unter Umrühren in einem zur Hälfte damit gefüllten Porcellantiegel, bis es eine dunkel-braunrothe Farbe angenommen hat, lässt über Vitriolöl erkalten, wägt und lässt aus der Bürette ein der Grösse des Tiegels ent-