Chemische Untersuchung der Himbeeren, Fructus Rubi Idaei;

von.

Dr. L. F. Bley.

Während eine Zeitlang die Untersuchungen officineller und nicht officineller Vegetabilien häufig vorkamen, die mit mehr oder weniger Geschicklichkeit, Umsicht und Ausdauer ausgeführt, die Kenntnisse in der Phytochemie mehr oder minder bereicherten, und der Pharmacie und Medicin nützlich wurden, haben dieselben seit einigen Jahren sich selten gemacht, was nicht allein dem Ableben vieler vorzüglichen Chemiker und Pharmaceuten, welche sich mit der Art Untersuchungen fleissig beschäftigten, als eines Hermbstädt, Trommsdorff, Bucholz, Biltz u. a. m. zuzuschreiben seyn dürfte, sondern vielleicht auch dem Ausspruche von Seiten einiger berühmter neuerer Lehrer der Chemie, dass mit diesen Untersuchungen wenig genützt werde. Indess so lange es in der Chemie nicht dahin gebracht worden, mittelst der Elementaranalysen, deren Werth niemand in Zweifel ziehen kann, auch die Unterschiede solcher Substanzen aufzufinden, welche sich in den sinnlichen Eigenschaften und ihren medicinischen Wirkungen so sehr verschieden zeigen, als z. B. des Citronenöls und Terpentinsöls, wird es auch der Pharmacie und Medicin von Nutzen seyn, dergleichen chemische Untersuchungen officineller Vegetabilien fernerhin unternommen zu sehen, daher ich denn mir die Mittheilung der Untersuchung der Himbeerfrucht hier erlaube *).

*) Der Werth dieser Art Untersuchungen wird stets anerkannt werden müssen, denn erst durch sie lernen wir die Bestandtheile der Pflanzen- und Thierkörper kennen; sie

Eine botanische Beschreibung

dieser Früchte und die Pflanze, von welcher sie stammen, möchte aus dem Grunde, dass sie so allgemein bekannt sind, unnöthig seyn.

Die Bestimmung des Wassergehalts

ist von keinem Nutzen, da die wässrigen Theile bei weitem den grössern Theil der Frucht ausmachen, und fast alle wirksamen Theile enthalten, was mit Ausnahme mancher Früchte und andern Pflanzentheilen bei den meisten Vegetabilien sich anders verhält.

Bestimmung des ätherischen Oels.

Die Himbeeren verdanken ihren angenehmen Geruch, so wie die meisten Früchte und Vegetabilien überhaupt, welche einen solchen besitzen, einem Gehalte an ätherischem Oel. Derselbe ist aber, wie bei vielen Früchten, ungemein gering an Quantität, daher auch schwierig darstellbar. Doch gelingt dieses mittelst der Anwendung des Aethers, wie ich ein ähnliches Verfahren bei Abscheidung des ätherischen Oeles der Aprikosenfrucht mit Nutzen angewendet habe.

Eine Portion reifer Früchte der Himbeeren, etwa 50 Pfund, wurde nach Auspressen des Saftes einer Destillation mit Wasser unterworfen. Man erhielt ein gesättigtes Destillat, aus dem sich bei längerem Stehen eine Menge kleiner

erst liefern das Material für die Elementaranalyse, die dann über die elementare Zusammensetzung, so wie über die Bildung der durch die erste Untersuchung erhaltenen Stoffe uns Einsicht verschafft. Wie grossen Werth aber ausserdem die in Rede stehenden Versuche für die Naturgeschichte, Physiologie, Medicin, Pharmacie und Gewerbskunde haben, ist allbekannt.

d. Red.

Flöckchen concreten ätherischen Oeles aussonderte, welche sich theils auf die Oberfläche erhoben, theils zu Boden sanken; als selbige mit aller Vorsicht auf einem Filter von feinem Papier gesammelt waren, zeigten sie sich dem Papier so fest adhärirend, dass sie nicht ohne vielen Verlust abgesondert werden konnten. Aus diesem Grunde ward das Filter mit Aether übergossen und ausgezogen. Der ätherische Auszug hinterliess beim gelinden Erwärmen mittelst der Handwärme oder beim Aussetzen in eine sehr mässige Temperatur eine geringe Menge einer wässrigen Flüssigkeit, auf der kleine Parcellen ätherischen Oels in Gestalt von Glimmerblättchen theils umherschwammen, theils zu Boden sanken, was auf ein verschiedenes specifisches Gewicht zu deuten scheint, wie dieses bei den ätherischen Oelen verschiedener Vegetabilien der Fall zu seyn pflegt, z. B. bei dem Oele der Gewürznelken. An den Wänden des Schälchens, in dem man die ätherische Lösung eine Weile hatte stehen lassen, wurde ein Rand einer gelblich grünen fettharzigten Substanz wahrgenommen, der dem Phyllochlor sich ähnlich verhielt und vielleicht aus wenigen den Früchten noch hie und da anhängend gewesenen Kelchblättchen herrühren musste, welches bei der Destillation mit übergerissen seyn mogten.

Dieses ätherische Oel, so weit es seiner kleinen Menge wegen, die, ausser der vom Wasser aufgenommenen, auf etwa 5 Gran anzuschlagen seyn möchte, geprüft werden konnte, zeigte nachstehende Eigenschaften:

In Aether löslich, eben so in Alkohol, und demselben einen starken Himbeergeruch und Geschmack mittheilend.

Im Wasser löslich, wie sich aus der Herstellung des Himbeerwassers ergibt.

In Aetzammoniak und Aetzkali löslich ohne Seifenbildung, beim Erhitzen mit letzterer Lösung einen Veilchengesuch ausströmend.

Concentrirte Schwefelsäure bewirkte in der Kälte kaum eine gering gelbliche Färbung ohne Zerstörung des Himbeergeruches, beim Erwärmen zeigte sich eine violett bräunliche Farbe und es entwickelte sich schwefelige Säure.

In der Flamme verflüchtigte sich das Oel auf dem Wasser, mit dem es dem Versuche unterworfen werden musste, schnell.

Zerlegung der Himbeeren.

Eine Portion völlig reifer Früchte wurde zerdrückt und ausgepresst, der Rückstand so lange mit heissem destillirtem Wasser gerieben, als sich dieses noch färbte.

Dieser Saft zeigte gegen Reagentien folgendes Verhalten:

Oxalsaures Ammoniak bewirkte eine wenig ins Blaue sich neigende Farbenänderung, gab keine Spuren eines Niederschlags.

Quecksilbersublimat bewirkte nicht sogleich eine Veränderung, nach längerem Stehen aber einen fleischrothen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit nur wenig gelblich gefärbt erschien.

Kalkwasser: fein flockigen, schön rosenrothen Niederschlag.

Aetzammoniak bewirkte eine Farbenänderung ins dunkelrothe, dann Violette, dann Blaue, endlich Braune, wobei sich ein schmutzigbrauner Niederschlag ablagerte.

Aetzkali wirkte ebenso.

Schwefelsaures Kupfer: erst dunkle Färbung, später Abscheidung eines hellrothen Niederschlags.

Essigsaurer Baryt: schön violette Färbung, Trübung und Niederschlag.

Brechweinstein: sehr schöne violette Färbung mit geringem Absatz.

Salpetersaures Quecksilber: schmutzig violette Färbung, später gänzliche Entfärbung unter Bildung eines schmutzig gelbgrauen Bodensatzes.

Basisch essigsaures Blei: violette Färbung, dann hellbrauner Niederschlag, wobei die Flüssigkeit schwach blau erschien.

Saures essigsaures Blei: ebenso, je grösser der Zusatz an Bleizucker, desto mehr trat eine blaurothe Färbung ein, nach 24 Stunden erschien die Flüssigkeit violett, der Niederschlag weissbläulich.

Chlorgold: bräunliche Färbung und Niederschlag, bei gelber Färbung der Flüssigkeit.

Silbersalze: anfangs keine Veränderung, später schmutzig-braune Flüssigkeit und Niederschlag.

Alaunlösung: hellrothe Färbung ohne Absatz.

Ziunsalz: violette Färbung und Niederschlag.

Salzsaures Eisen: braunschwarze Färbung und Bodensatz.

Schwefelsaures Zink: hellrothen Niederschlag.

Chlorflüssigkeit: sofortige Entfärbung und weissgrauen Niederschlag.

Der erhaltene Saft ward zur Syrupsconsistenz abgedunstet und mit gereinigter Thierkohle einigemal aufgekocht. Bei dem Aufkochen bemerkte man nur einzelne Flöckchen, welche wol Eiweissstoff seyn möchten, der an Menge jedoch so gering war, dass eine Untersuchung nicht möglich ward. Man erhielt eine ungefärbte Flüssigkeit, die in gelinder Wärme nur wenig Zuckerkrystalle absonderte, vermuthlich weil der Zucker durch Behandlung mit der Kohle theilweise zerstört worden war. Bei weiterm Abdunsten erhielt man Krystalle, die sich ihres geringen Umfangs wegen nicht von der syrupdicken Flüssigkeit trennen liessen, weshalb wieder destillirtes Wasser zugesetzt, aufgekocht und mit Kreide gesättigt ward. Der Niederschlag ward mit heissem Wasser behandelt, um

den vermutheten äpfelsauren Kalk vom citronensauren zu trennen, mit dem ich es, wie mir vorläufige Versuche gelehrt hatten, zu thun hatte. Die Flüssigkeit ward filtrirt und lieferte eine gelbbraune Säure von starker Syrupconsistenz, welche im Feuer sich stark aufblähte, unter dem Geruche gerösteten Brodes verkohlte. Im Weingeist wie im Wasser war selbige löslich, Kalkwasser gab flockigen Niederschlag, der von heissem Wasser gelöst wurde, Bleiessig gab wieder Niederschlag in krystallinischer Gestalt, welcher in Wasser fast ganz unlöslich war, von Salpetersäure leicht gelöst wurde. Salzsaures Eisen gab keinen Niederschlag, ward aber durch Alkalien nicht gefällt, nach der Vermischung mit der Säure. Silbersalze gaben braune Niederschläge; Zinn ward von der Säure durch Digestion gelöst und gab keine Krystalle beim Abdunsten, das Salz zog Feuchtigkeit an. Salpetersaures Quecksilberoxydul gab weissen Bodensatz, auf welchem Wasser fast keine lösende Wirkung zeigte, Salpetersäure nahm selbigen schnell auf. Hiernach schien mir kein Zweifel obzuwalten, gedachte Säure als unreine Apfelsäure anzusehen.

Das rückständige Kalksalz ward mittelst Schwefelsäure zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt und abgedunstet. Man erhielt schwach gelblich gefärbte Krystalle, von sehr saurem Geschmack, welche im Feuer schmolzen, aufblähten, unter anfangs zuckerähnlichen, hernach stechendem Geruch verkohlten. In Wasser lösten sich die Krystalle leicht. Die Auflösung gab, mit kohlensaurer Talkerde versetzt, ein krystallinisches Salz, wenn die Säure vorwaltete, ausserdem nur eine gummige Masse.

Salzsaure Kalklösung gab weder Trübung noch Krystallabsatz. Essigsaures Blei bewirkte Niederschlag, salpetersaures nicht. Goldlösung ward schnell reducirt. Die Säure ist für Citronensäure zu halten. Das Mengenverhältniss zur

Äpfelsäure stellte sich wie 8 : 13, so dass man 8 Theile Citronensäure gegen 13 Theile Äpfelsäure erhielt.

Durch Zersetzung des frischen Himbeersafts mittelst Kalk, und Zerlegung des Kalksalzes mittelst Schwefelsäure wurden dieselben Resultate gewonnen.

Zur Abscheidung des Farbstoffs und Zuckergehalts verfuhr man folgendermassen:

Eine Portion des frisch gepressten Saftes ward mit Kreide versetzt, filtrirt, der Flüssigkeit ein wenig Aetzkalk zugesetzt, um neutralen äpfelsauren Kalk zu scheiden. Die nochmals filtrirte Flüssigkeit ward mit wenig Bleizuckerlösung versetzt und mit mehrer, als kein äpfelsaures Bleioxyd niedergeschlagen ward, so lange als noch ein Niederschlag erschien. Der hellblaue Niederschlag ward in Wasser gerührt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die helle ungefärbte Flüssigkeit so viel als möglich bei Vermeidung des Luftzutritts verdunstet. Der zur starken Syrupconsistenz eingedickte rothe Saft mit absolutem Alkohol digerirt, hinterliess nach Trennung des Alkohols durch Destillation eine schön rothe glänzende Substanz, die im Wasser in geringer Menge löslich war, im feuchten Zustande an der Luft schnell braunroth gefärbt erschien, mit Säuren versetzt hellroth, mit Alkalien braun gefärbt erschien. Hiernach ist der in den Himbeeren enthaltene Farbstoff als ein rother anzusehen, wie solchen Berzelius aus den rothen Beeren und den im Herbste roth gefärbten Blättern erhalten hat. (*S. Annal. der Pharmacie* 1837. März - Heft.)

Darstellung des Zuckers:

Eine Portion frisch gepressten Saftes ward abgedunstet mit Alkohol geschüttelt, der Farbstoff durch Blei ausgeschieden, filtrirt, und die helle Lösung verdunstet. Man erhielt gelbliche Krystalle von süssem, etwas mannaähnlichem aromatischen Geschmack. In der Flamme brannte der Zucker

mit bekanntem Geruch. Mit Ferment ging die wässrige Lösung in geistige Gährung.

Derjenige Rückstand, welchen Wasser auch beim Kochen ungelöst gelassen, meistens aus Kernen bestehend, ward nach dem Trocknen mit Alkohol digerirt, der damit eine gelbe Tinctur gab. Nach dem Abdunsten liess dieselbe eine hellgelbbraunliche Masse von Consistenz eines Weichharzes zurück, welche einen fettigen Geschmack besass, an die Zähne klebte, einen an Phyllochlor erinnernden Geruch ausströmte, in der Flamme wie Phyllochlor schmolz, unter demselben ähnlichen Geruch verkohlte, wenig erdige Asche hinterliess. In Aether war dieser Stoff gänzlich löslich, und schied sich nach Vermischung mit Wasser als ein dickes Oel aus. Aetherische Oele nahmen dasselbe auf, fette nur beim Erwärmen mit grüngelber Farbe. Aetzkali löste es mit röthlicher Farbe. Mit Wasser gekocht, ertheilte es demselben einen bitteren aromatischen Geschmack. Dieser wässrige Auszug enthielt eine Spur salzsauren Kalks. Es ist als eigenthümliche fettharzige Substanz anzusehen, welche, die Farbe abgerechnet, dem Phyllochlor ähnlich ist; von dem *Xantophyll* Berzelius unterscheidet es sich durch seine, wenn auch geringe, Löslichkeit im Wasser und im Aetzkali, in denen das *Xantophyll* sich unlöslich zeigte. Es scheint übrigens ebenfalls, wie der in den gelben Blättern des Herbstes von Berzelius aufgefundenen gelben Stoff, etwas Oeliges zu enthalten, wie sich bei der ätherischen Lösung nach dem Vermischen mit Wasser zeigte.

Nachdem der Rückstand der Himbeeren, welcher beim Auspressen hinterbleibt, an in Wasser und Alkohol löslichen Theilen erschöpft worden war, wurde dieselbe Substanz mit verdünnter Aetzkallilauge ausgekocht, der Auszug nach dem Eindunsten in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure neutralisirt, wobei ein Niederschlag erhalten ward von grau-braun-

licher Farbe, erdigem Geschmack, keinem Geruch. In Wasser gelöst, gab derselbe mit Kalkwasser, Gallustinctur, Alkohol und Aetzsublimat wolkige Niederschläge. In Alkohol war dieser Stoff unlöslich. Beim Verbrennen hinterliess er viel Kieselerde und wenig kohlen-saures Kali.

Jedenfalls ist er ein aus dem Schleim gebildetes künstliches Gummi. Die schwefelsaures Kali haltige Flüssigkeit ward abgedunstet, mit Alkohol ausgezogen. Der weingeistige Auszug hinterliess beim Abdunsten ein in Wasser lösliches Extract von nur wenig bitterlichem Geschmack ohne ausgezeichnete Eigenschaften, als vegetabilisches Extract.

Einäschung.

Als man 170. Gran des Rückstandes von dem Auspressen der Beeren im Platintiegel einäscherte, erhielt man 6,0 Gran Asche, welche aus kohlen-saurem, phosphorsaurem und ein wenig salzsaurem Kali und Talkerde, Kalk, Kieselerde und Eisenoxyd bestand.

Resultate.

Die Himbeeren bestehen nach meiner Untersuchung aus:

- Aetherischem Oele.
- Citronensäure.
- Aepfelsäure.
- Rothem Farbstoff.
- Krystallisirbarem Zucker.
- Wasser.
- Unlöslichen Schleim und Faserstoff.

Zerlegt durch Aetzkali in:

- Gummi und
- Extractivstoff.

Die Asche besteht aus:

Kohlensaurem	}	Kali.
Phosphorsaurem		
Salzsaurem		

Kohlensaurer und	}	Kalk und
Phosphorsaurer		Talkerde.
Kieselerde und		
Eisenoxyd.		

Schlussfolgerungen.

Diese so nützlichen Früchte verdanken ihren angenehmen Geruch einem feinen ätherischen Oele, den Geschmack ebenfalls diesem Oele, dem Gehalte an Citronen- und Aepfelsäure und krystallisirbarem Zucker. Die schöne rothe Farbe rührt von dem eigenthümlichen rothen Farbstoffe der Beeren her.

Der Rückstand nach dem Pressen besteht aus Schleim, Kieselerde, Eisenoxyd und Salzen, welche letztere durch Einäscherung aufgeschlossen werden.

Darstellung und Eigenschaften des Theins;

vom

Apotheker *C. Herzog*,
in Braunschweig.

Seitdem Oudry (*Geig. Mag. XIX. p. 49.*) das Thein entdeckte, sind noch keine ferneren Versuche, ausser denen von Günther (*Erdm. Journ. Bd. X.*), darüber angestellt.

Da ich bei Bekanntmachung der letzteren kurz zuvor das Thein dargestellt hatte, so wiederholte ich die von Günther angegebene Bereitungsart und fand, dass ich nach dieser eine nicht so ergiebige Ausbeute erhielt.

Nach meiner Vorschrift übergiesst man den gröblich gepulverten Thee mit der 4fachen Menge Alkohol von 78° — 80°, digerirt bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterm Umschütteln 48 Stunden, und colirt die Flüssigkeit durch Leinen. — Der Rückstand wird noch 3mal mit der doppelten Menge Alkohol 24 Stunden digerirt und alsdann ausgepresst.