ARCHIV DER PHARMACIE.

26. Band, 21. Heft.

A. Originalmitteilungen.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutischen Institut der Universität Erlangen.

8. Die Bestandteile der Epheupflanze (Hedera helix).

Von Hermann Block.

Der Epheu, Hedera helix, gehört zur Familie der Araliaceen. Er stammt wahrscheinlich aus Griechenland und ist von da über Italien nach Deutschland gelangt. Bei jenen Völkern hatten sich förmliche Epheukulten herausgebildet. Mit seinem Nebenbuhler, dem Weinstock, finden wir ihn als Attribut des Gottes des Frohsinns und der Freude überall da, wo Bacchus verehrt wurde. In Italien galt das Epheublatt im Lorbeerkranz als besondere Auszeichnung gefeierter Dichter, wie Horaz uns in seiner ersten Ode berichtet: „Me doctarum hederae praemia frontium — Dis miscent superis".

In der Mythologie der alten Ägypter liest man, dafs er dem Osiris geweiht war.

Bei derartiger Verehrung kann es nicht Wunder nehmen, dafs dem Epheu besondere Wirkungen zugeteilt wurden.

Becher aus Epheuholz veredelten und kräftigten den Wein; Löffel daraus schützten gegen Halskrankheiten. Blättern, Blüten und Früchten gestand man eine spezifische Heilwirkung zu. In Deutschland vertrieb man zur Zeit des Aberglaubens mit Epheuzweigen alle bösen Geister und bewahrte sich vor ansteckenden Krankheiten. Von vierzig bei uns kultivierten Arten stehen zwei im Vordergrunde: „Hedera hibernica und Hedera canariensis". Beide zeichnen sich vom wildwachsenden durch gröfsere Blätter aus, die bei varietas hibernica ziemlich hell und weich sind.

Obwohl der Epheu ein Kletterstrauch ist, tritt er doch hier und da baumartig auf. Abweichend von der Lehre des Heliotropismus führt von Mohl das Anlehnen des Epheus an die sich bietende Stütze auf einseitiges, nach der belichteten Fläche hin vorwiegend ausgeprägtes Wachstum zurück. Der Epheu ist kein Schmarotzer, der seiner Stütze, wenn diese ein Baum ist, Nahrung entzieht. Er klammert sich mit seinen Haftwurzeln nur in der äufseren Rinde fest und gelangen diese Wurzeln nur äufserst selten in das saftführende Gewebe. Im jugendlichen Zustande ist sein Wachstum ein spärliches, nimmt aber mit der Kräftigung der Wurzel beträchtlich zu. Erst nach längerer Wachstumsperiode, etwa im dreifsigsten bis vierzigsten Lebensjahre, erscheinen zum ersten Male im Herbste als einfache Dolden die grünlichgelben wohlriechenden Blüten. Die anfangs grünen Früchte bilden sich zur Reifezeit, im Frühjahr, zu schwarzen Beeren aus. Der Epheu erreicht ein sehr hohes Alter. Als Zeuge dafür findet sich in Montpellier ein Exemplar, das über 400 Jahre zählen dürfte und dessen Hauptstamm am Fufse ungefähr 2 m Umfang hat.

Die Epheufrucht.

Jandaus[1]) untersuchte die Epheufrucht, die nach ihm aus 60 Proz. Fruchtfleisch und 40 Proz. Samen besteht. Im Fruchtfleisch ist ein dunkelroter Farbstoff enthalten, der durch Ammoniak grün, durch Salzsäure rot gefärbt wird. Aufserdem enthält dasselbe Traubenzucker, Gummi, ein amorphes, grüngelbes Harz von anfangs süfslichem, dann scharf kratzendem Geschmacke, Eiweifs, Faserstoffe und Mineralbestandteile, auch 70 Proz. Wasser. In dem Samen wies er nach ein fettes Öl, Eiweifsstoffe, eine eigentümliche Substanz von widerlich-kratzendem Geschmack, Farbstoff, Mineralbestandteile und 59 Proz. Wasser.

Aufserdem haben Vendamme und Chevalier[2]) aus den Epheufrüchten ein Alkaloid gewonnen, das sie an Apfelsäure gebunden fanden und mit dem Namen Hederine belegten. Die Existenz eines solchen Alkaloides wird von Davies[3]) stark angezweifelt. Auch ist seitdem desselben nie wieder Erwähnung gethan worden.

---

[1]) Deutsch-Amerikanische Apotheker-Zeitung, Jahrg. VII No. 12, New-York, 1. April 1886.

[2]) Journ. de Chimie medic. T. 6, p. 581.

[3]) The Pharm. Journ. and Transact. III. Ser. Vol. 7, p. 225.

Die von Jandaus in den Samen gefundene grünlich-gelbe Substanz von widerlich-kratzendem Geschmacke hatte Posselt[1]) bereits 1849 als Hederasäure charakterisiert, die mit einem gerbstoffähnlichen Körper, der Hederagerbsäure, verunreinigt sei.

a) Hederasäure.

Posselt erhielt die Hederasäure, indem er die mit Wasser erschöpften Samen wiederholt mit Alkohol auskochte, den Alkohol bis zum vierten Teil abdestillierte und dann erkalten liefs. Es schied sich eine gelbe, undeutlich krystallinische Substanz, unreine Hederasäure, ab. Durch Zufall erhielt er sie aus einem Gemisch von Alkohol und Äther in feinen weifsen Nadeln und Blättern krystallisiert, später jedoch in diesem Zustande nie wieder. Er charakterisierte diese Säure folgendermafsen: Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer. In Wasser und Äther ist die Säure unlöslich. Aus konzentrierter alkoholischer Lösung wird sie durch Äther abgeschieden. Sie ist geruchlos und hat den Geschmack nach Epheusamen. Mit Basen vereinigt sie sich zu neutralen Salzen und treibt Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus.

Die Salze konnten nicht krystallinisch erhalten werden, sondern bildeten Gallerte. Er erhielt Salze mit Ca, Ba, verschiedene mit Blei und auch ein solches mit Silber.

Die Säure enthält 5,4 Proz. Krystallwasser, schmilzt in der Wärme nicht, verbreitet einen eigentümlichen brenzlichen Geruch und wird unter Hinterlassung von Kohle vollständig zerlegt. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sie sich purpurrot und hält diese Farbe längere Zeit an.

Hutchinson und Davies fanden auf dem von Posselt angegebenen Wege gegenteilige Ansichten in folgenden Punkten:

> „Der Körper ist amorph, rötet blaues Lackmuspapier nicht; wohl aber reagiert die bei seiner Darstellung gewonnene Mutterlauge sauer.
>
> Mit Ca, Ba, Na, K, Al, Cu, Ag konnten keine Salze erhalten werden.
>
> Die Ammoniakverbindung wurde dargestellt, doch enthielt dieselbe so wenig Ammoniak, dafs dieses nicht quantitativ bestimmt werden konnte.“

---

[1]) Notizen über die Bestandteile der Epheusamen; Annalen d. Pharm. u. Chemie Bd. 69, p. 62.

Aus allen diesen Resultaten ziehen beide obengenannten den Schlufs, dafs Posselt einen unreinen Körper unter den Händen gehabt hat und letzterer überhaupt keine Säure ist.

Nach Davies verliert die Substanz bei 100° 4,82 Proz. Wasser.

Nach seiner Angabe sind drei Elementaranalysen von der Hederasäure veröffentlicht; zwei von Posselt 1849:

I.	II.
66,49 C	66,43 C
9,50 H	9,41 H
24,01 O	25,16 O,

und eine von Hartsen im April 1875:[1])

63,44 C
10.40 H
26,16 O.

Davies hat beide Säuren für identisch erklärt, wahrscheinlich auf Grund der übereinstimmenden Farbenreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure und der Reduktionsfähigkeit von Fehling'scher Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. In Wirklichkeit lag aber Hartsen ein ganz und gar von Posselt's Hederasäure verschiedener Körper vor, der, wie weiter unten gezeigt wird, nichts anderes war als ein Gemisch von Glykosid, Glykose und verschiedenen anderen Stoffen.

Davies fand die nach Posselt's Gang gefundene Substanz sehr schwer verbrennbar.

Die Analysen ergaben im Mittel folgendes Resultat:

67,66 C
9,27 H
23,07 O.

Theorie nach der Formel $C_{16}H_{26}O_4$ berechnet:

68,08 C
9,22 H
22,70 O.

---

[1]) Eine neue Substanz in den Epheublättern III. R. Bd. 6, p. 299.

Die Formel wird bestätigt durch eine dargestellte Nitroverbindung von folgender Zusammensetzung:

58,51 C
7,58 H
4,66 N
29,25 O,

berechnet nach der Formel $C_{16}H_{25}(NO_2)O_4$. Der Körper ist löslich in Chloroform, in dem die Hederasäure unlöslich, und verliert über Schwefelsäure 4,03 Proz. Wasser. Ein Bromderivat ist ebenfalls von Davies dargestellt, aber nicht untersucht.

Weiter machte er die Bemerkung, dafs die Substanz für sich erhitzt verkohlt, ohne vorherige Verflüchtigung von Dämpfen. Die darauf sich bildende schwarze Flüssigkeit gibt Dämpfe ab, deren Verdichtungsprodukte zwei oder mehrere fettähnliche, in Alkohol und Äther lösliche Substanzen zu sein scheinen. Sie sind von teerähnlichem Geruch.

Die fettige Substanz reagiert mit keinem gebräuchlichen Reagens, aber mit HNO_3 ist eine Nitroverbindung dargestellt und mit Wasser gefällt.

Davies hielt nun

1. seinen nach Posselt dargestellten und von jenem als Hederasäure bezeichneten Körper,
2. Posselt's Hederasäure,
3. das von Hartsen aus den Blättern erhaltene Produkt und
4. Kingzett's aus den Blättern dargestellten Körper[1])

für identisch. Es scheinen ihm hierzu die roten und violetten Farben beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure und ferner die glykosidähnliche Natur der Körper Veranlassung gegeben zu haben.

Bereits Vernet[2]) wies nach Wiederholung der von Hartsen angegebenen Versuche darauf hin, dafs letzterer kein chemisch einheitliches Individuum vor sich gehabt hatte. Dasselbe läfst sich auch von den Versuchen Kingzett's behaupten, welcher seinen Körper mit dem von Hartsen dargestellten identifizierte.

---

[1]) Kingzett, Pharm. Journ. and Transact. III. Ser. Vol. 8, p. 205 und 206.

[2]) Bulletins de la société chimique de Paris Tome XXXV, p. 231.

Es können jetzt nur noch Zweifel über die Angaben Posselt's und Davies' bestehen, zu deren Erledigung folgende Versuche angestellt wurden.

Vorher sei noch bemerkt, dafs zu diesen Versuchen nur Samen von unreifen, im Februar gepflückten Früchten zugänglich waren.

Die zerkleinerten Samen wurden mit absolutem Alkohol angefeuchtet und mit Petroläther extrahiert. Nachdem dieser abfiltriert war, wurde zur weiteren Extraktion gewöhnlicher Äther verwendet.

Letzterer Auszug wurde mit dem Petrolätherauszug vereint, wobei sich eine schön weifse, leichte, flockige Masse ausschied, die man im ersten Augenblicke hätte für ein Fett halten können, wäre die Ausscheidung nicht aus ätherischer Lösung erfolgt.

Die sofortige Vermutung, dafs der zum Anfeuchten der Samen verwendete Alkohol die von Posselt auf anderem Wege gefundene Hederasäure in Lösung gehalten und beim Eingiefsen in viel Äther fallen gelassen habe, sollte sich bestätigen.

Durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Behandeln mit Tierkohle und Fällen mit Äther wurde der Körper gereinigt. Derselbe zeigte sich feucht schön weifs, war aber nach dem Trocknen etwas gelblich gefärbt und amorph.

Der Körper schmilzt gegen 223° und zeigt im Wesentlichen die von Davies angegebenen Eigenschaften. Er reagiert vollständig neutral. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine schön rote Farbe, die, was betont werden mufs, nach längerem Stehen oder sofort beim stärkeren Erhitzen in eine violette übergeht. Es sind somit Posselt's rote und Davies' violette Farbenreaktionen für identisch zu erklären, da Verschiedenheiten nur in der Beobachtung beruhen.

In Wasser ist der Körper wenig löslich; er schäumt beim Schütteln damit saponinartig. In Äther und verdünnter Schwefelsäure ist er unlöslich, löslich aber in heifsem Alkohol, aus dessen konzentrierter Lösung er sich beim Erkalten abscheidet.

Der Körper, längere Zeit mit Wasser gekocht, blieb unverändert; die wässerige Lösung reduzierte Fehling'sche Lösung nicht. Nach längerem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zeigte sich schwache Reduktion der Kupferlösung. Die Reduktion blieb aber aus bei vorheriger Behandlung mit Kalilauge und nachherigem Kochen mit Fehling. Es schied sich die Substanz beim Erkalten in weifsen Flocken ab.

Von Kalilauge wird der Körper nicht gelöst. Auch gibt er keine Salze mit Ca und Ba. Mit Ammoniak übergossen gelatiniert er. In konzentrierter Salpetersäure löst er sich beim Erwärmen auf. Nach kurzem Kochen damit scheidet sich beim Eingiefsen in kaltes Wasser eine gelbliche Substanz ab, die beim Erhitzen auf dem Platinbleche schwach verpufft und stickstoffhaltig ist.

Eine Elementaranalyse des allerdings noch etwas gefärbten Körpers, der aber wegen der geringen Quantität, die zur Verfügung stand, nicht weiter gereinigt wurde, ergab folgende prozentische Zusammensetzung:

Angewandte Substanz 0,261 bei 100° getrocknet:

67,23 C
9,23 H
23,54 O.

Berechnet nach der Formel $C_{16}H_{26}O_4$:

68,08 C
9,22 H
22,70 O.

Die Verbrennung ging nur sehr langsam vor sich.

Durch die erhaltenen Resultate sind Davies' Angaben im wesentlichen bestätigt. Der hier vorliegende Körper, welcher eine auffallende Reaktionslosigkeit zeigt, besitzt vollkommen indifferenten Charakter und verdient unter keiner Bedingung die Bezeichnung Hederasäure.

Die mit Äther erschöpften Samen wurden weiter mit Alkohol ausgekocht und derselbe bis auf ein kleines Volumen abdestilliert. Die gelbe Lösung schied beim Erkalten noch kleine Mengen desselben indifferenten Körpers in Form von gelben Flocken ab, die wie oben angegeben gereinigt wurden.

Die von diesem Körper getrennte Flüssigkeit zeigte saure Reaktion und auf Zusatz von Eisenchlorid eine Grünfärbung, die nach Posselt durch die Anwesenheit eines gerbstoffähnlichen Körpers, die

b) Hederagerbsäure,

hervorgerufen wird.

Zur Darstellung einer konzentrierten, wässerigen Lösung derselben wurden die mit Äther und Alkohol behandelten Säuren mit Wasser

ausgekocht und der Auszug nach Zusatz von Essigsäure mit Bleiacetat versetzt. Aus dem Filtrate fiel durch Ammoniak die Bleiverbindung der Hederagerbsäure als schöne gelbe Masse aus, die durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die wässerige Lösung wurde durch Alkalien schön gelb, mit Eisenchlorid grün gefärbt. Mit Baryt- und Bleisalzen entstanden gelbe Niederschläge.

Die Hederagerbsäure reduziert ammoniakalische Kupferlösung.

Es stehen diese Angaben in voller Übereinstimmung mit denen von Posselt.

Posselt hatte ferner im ätherischen Auszuge des Samen zwei Fette nachgewiesen, von denen das eine ein flüssiges, das andere ein festes ist. Er trennte das in der Kälte erstarrte Gemisch durch Auspressen zwischen Fliefspapier. Das flüssige Fett verseifte sich leicht und das daraus dargestellte Bleisalz war in Äther löslich. Er hält es darum für Ölsäure.

Die Verseifung des festen Fettes erreichte er erst durch Schmelzen mit Kali. Der klare Seifenleim wurde durch mehrmaliges Aussalzen gereinigt und mit Weinsäure zerlegt. Die erhaltene Fettmasse erstarrte krystallinisch und war von weifser Farbe. Sie krystallisierte aus Alkohol in ansehnlich perlmutterglänzenden Blättchen.

Die gereinigte Säure zeigte einen Schmelzpunkt von 30°. Sie zerlegt kohlensaures Natron und ihre alkoholische Lösung liefert mit salpetersaurem Silber einen blendend weifsen Niederschlag.

Posselt hält dieselbe, angesichts des konstanten Schmelzpunktes und nach dem Aussehen, für eine besondere Fettsäure. Es sind im Wesentlichen Posselt's Versuche wiederholt und richtig befunden. — Aufserdem wurde die Gegenwart von Glycerin nach Verseifung der beiden Fette konstatiert.

Die Verseifung des festen Fettes, das übrigens nur in den reifen Samen vorzukommen scheint, erfolgte nur schwierig, aber doch schon beim wiederholten Eindampfen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade. — Die Bleisalze beider Säuren sind in Äther löslich. Die Gegenwart von Glycerin wurde auf folgende Weise festgestellt:

> „Die nach dem Aussalzen der Seifen erhaltene wässerige Lösung wurde nach Sättigung mit Kohlensäure zur Trockne

gebracht, der Rückstand mit Alkoholäther ausgezogen und letztere verdunstet. Zurückblieb eine ziemlich farblose Flüssigkeit von süfsem Geschmacke. Mit saurem schwefelsaurem Kali erhitzt entwichen stechend riechende Dämpfe von Akroleïn. Drei Tropfen einer Kupfersulfatlösung mit zwei Tropfen des vermeintlichen Glycerins vermischt blieben auf Zusatz von zwei Tropfen Kalilauge vollständig klar."

Auf Grund dieser Reaktion und des süfsen Geschmackes konnte kein Zweifel mehr über das Vorhandensein von Glycerin obwalten.

c) Cholesterin.

Bei der Untersuchung der ätherischen Lösung der Früchte wurde die Gegenwart von Cholesterin festgestellt. Es wurde nach dem Verfahren von Hoppe-Seyler erkannt.

Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde mit Kalilauge gekocht (alkoholische Kalilauge), die überschüssige Lauge mit Kohlensäure gesättigt und unter Zufügung von Sand zur Trockne gebracht. Sodann wurde die Masse zerrieben und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Entfernung des letzteren hinterblieb eine fettige (vom unverseiften Fett herrührende), mit wenig Seife gemischte Masse. Dieselbe wurde mit heifsem Alkohol ausgezogen und die erhaltene Lösung langsam verdunstet.

Der Rückstand enthielt noch etwas Fett und Seife.

Unter dem Mikroskop wurden in ihm blätterige Krystalle erkannt, die mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Jodlösung eine violette Farbe gaben. Dieselbe ging bald in grün und rot über.

Eine Probe mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt färbte dieselbe rot. Die Farbe ging auf Wasserzusatz in grün und gelb über. Etwas von der Masse mit Chloroform gelöst und mit einem gleichen Volumen Schwefelsäure versetzt gab eine rote Chloroformschicht. Die darunter stehende Schwefelsäure fluoreszierte grün.

Das Fruchtfleisch.

Das Fruchtfleisch der schon etwas gefärbten, aber noch nicht reifen Früchte gibt einen braungelben Ätherauszug, der nach Entfernung des

Äthers eine braungelbe, balsamähnliche Masse hinterläfst. Dieselbe riecht stark aromatisch und ist von äufserst widerlichem, kratzendem Geschmacke.

Mit Kalilauge verseift sie sich nicht. In Ather und heifsem Alkohol ist sie löslich. Mit Kalilauge geschmolzen tritt ein deutlich an Sabina erinnernder Geruch auf. Die Schmelze zeigt keine Phenolreaktion. Das mit Ather erschöpfte Fruchtfleisch gibt eine alkoholische Lösung, die in durchfallendem Lichte rot, in auffallendem grün erscheint. Dieselbe eingeengt und mit Äther versetzt scheidet einen schönen blauroten Farbstoff aus, der in Wasser und Alkohol löslich ist. Er reagiert neutral und gibt mit Säuren eine schöne rote Farbe, die auf Zusatz von Ammoniak in Grün übergeht. Mit Eisenchlorid und neutralem essigsauren Blei entsteht ebenfalls Grünfärbung, mit basisch-essigsaurem Blei aber ein grüner Niederschlag. Mit Kaliumferrocyanat färbt er sich rot. Durch nascierenden Wasserstoff verändert sich der Farbstoff nicht. Er zeigt für sich kein Absorptionsspektrum, wohl aber tritt auf Zusatz von Salzsäure Absorption ein in Grün und Ultrablau. Die wässerige Lösung eingedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, hinterläfst Flocken, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Der alkoholische Teil ist rot gefärbt. Es besteht sonach der Farbstoff der Epheufrüchte aus einem violetten in Wasser und einem roten in Wasser und Alkohol löslichen Teile.

Die Epheublätter.

a) Hederaglykosid.

Kingzett[1]) wies in den Epheublättern einen Körper nach, der den angegebenen Reaktionen zufolge sich als ein Glykosid erwies. Er glaubte ihn mit dem von Hartsen im Jahre 1875[2]) in den Epheublättern gefundenen Körper identisch.

Hartsen hatte auch in den Blättern von Hedera helix einen saponinartigen, aber in Wasser schwer löslichen Körper gefunden, der höchst wahrscheinlich auch nur gelatiniertes Glykosid gewesen sein dürfte.

---

[1]) Pharm. Journ. and Transact. III. Ser. Vol. 8, p. 205 u. 206.
[2]) Archiv d. Pharm. III. R. Bd. 6, p. 299.

Aber schon J. König, der Hartsen's Glykosid untersuchte und durch die Elementaranalyse folgende Zahlen fand:

63,44 C
10,40 H
26,16 O,

deutete an, dafs die ihm vorliegende Substanz wahrscheinlich ein Gemenge sei.

Vernet[1]) nahm die Arbeit Hartsen's wieder auf und ermittelte, dafs dessen Körper ein gleichmäfsiges Gemenge gewesen ist von Glykosid, Glykose, Chlorophyll und mehreren anderen Stoffen.

Vernet gibt zur Reindarstellung des Glykosids folgendes Verfahren an:

„Man bereitet sich einen alkoholischen Auszug aus den gut zerkleinerten und mit kochendem Wasser vollständig erschöpften Blättern. Dieser Auszug wird gepulvert und mit Benzin in der Kälte behandelt. Der verbleibende Rückstand wird sodann mit kochendem Aceton aufgenommen, aus dem er sich beim Erkalten wieder ausscheidet. Durch Waschen mit kaltem Aceton und Umkrystallisieren mit Alkohol wird der Körper gereinigt."

Derselbe bildet schöne weifse Nadeln, schmilzt bei 233°, ist unlöslich in Wasser, Chloroform und Petroläther, wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Aceton, Benzin und Äther, am besten in kochendem Weingeist löslich. Auch Alkalien lösen ihn beim Erwärmen auf. Die weingeistige Lösung dreht nach links. Der Drehungskoëffizient ist $[\alpha]\,D = -47{,}5$, beobachtet bei 22° unmittelbar nach der Lösung in Alkohol. Erhitzt verbrennt er, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Der Körper reduziert alkalische Kupferlösung nicht, wohl aber nach dem Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure.

Mit 4 Proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, spaltet er sich in einen neutralen Körper und 28,3 Proz. einer nichtgärungsfähigen Zuckerart. Der Zucker reduziert Fehling'sche Lösung und dreht unmittelbar nach seiner Lösung in Wasser $[\alpha]\,D = +98{,}58$, am anderen Tage nur noch $+76{,}2$.

Der Spaltungskörper erwies sich unter dem Mikroskop als schöne Prismen. Er schmilzt bei 278 bis 280° und löst sich in denselben

---

[1]) Bulletin de la société chimique Tome XXXIV, p. 231.

Lösungsmitteln als das Glykosid, schwerer jedoch in Alkohol, gar nicht in Kalilauge.

Er dreht $[\alpha]D = +42^0$ C.

Vernet gibt dem Glykosid nach seinen Analysen die Formel $C_{32}H_{54}O_{11}$

$$= \begin{array}{rl} 62{,}54 & C \\ 8{,}79 & H \\ 28{,}67 & O \end{array}$$

und läfst die Spaltung nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$C_{32}H_{54}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{26}H_{44}O_6.$$

Anstatt der 28,3 Proz. gefundenen Zuckers nimmt er 29,2 Proz. an.

Zunächst wurde nun versucht, das Glykosid nach obiger Vorschrift zu erhalten, und zu dem Zwecke 3 kg Epheublätter in Arbeit genommen.

In dem stark gefärbten alkoholischen Auszuge waren nach dem Verdunsten unter dem Mikroskop nadelförmige Krystalle zu erkennen. Nach Behandlung mit Benzin, das sich gelb gefärbt hatte, zeigte es sich, dafs Aceton nur verhältnismäfsig geringe Mengen des Glykosids aufnahm, selbst in der Siedehitze, und einen Teil davon wieder fallen liefs beim Erkalten. Es mufste nun das Aceton bis auf ungefähr ein Viertel seines Volumens abdestilliert werden, ehe eine weitere Krystallausscheidung eintrat. Das gesammelte Glykosid war aber noch unrein. Die Reinigung desselben wurde nun durch wiederholtes Krystallisieren aus Alkohol versucht, Tierkohle als Entfärbungsmittel benutzt. Immer schieden sich noch unreine Krystallisationen aus, die nur durch Umkrystallisieren aus Aceton zu reinigen waren.

Der alkoholische Auszug der Blätter wurde weiter nach dem Behandeln mit Tierkohle mit alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt. Es ging das Glykosid mit übrigen fremden Körpern in den Niederschlag und wurde nach Zerlegung des letzteren mittels Schwefelwasserstoff mit den Beimengungen zugleich von den Lösungsmitteln wieder aufgenommen. Ebenso erfolglos erwies sich die Reinigung mit Chloroform, indem das Glykosid unlöslich ist.

Fraktionierte Fällung aus alkoholischer Lösung mittels Wasser, sowie Abscheidung der alkoholischen Lösung durch Säuren führte ebenfalls zu keinem Resultate.

Nach mancherlei Mifserfolgen wurde folgende Darstellungsmethode als die zweckmäfsigste festgestellt:

> Die Blätter werden mit heifsem Wasser vollständig erschöpft und nach dem Auspressen mit 90proz. Alkohol unter Zuhilfenahme von Wärme extrahiert. Der alkoholische Auszug wird mit Tierkohle wiederholt behandelt und dann der Alkohol durch Destillation entfernt. Der Rückstand wird mit wenig Alkohol wieder in Lösung gebracht und diese siedend heifs unter Umrühren so weit verdampft, bis reichliche Krystallausscheidung eintritt. Den Krystallbrei bringt man nun schnell auf einen Heifswassertrichter und saugt die Mutterlauge ab. Man wäscht dann noch mit wenig kaltem Alkohol nach.

Wird letzte Operation noch einmal wiederholt und dann mit kaltem Aceton gut ausgewaschen, so erhält man ein reines Präparat.

Das zur Elementaranalyse verwendete Präparat war noch einmal mit Aceton und dann mit Alkohol umkrystallisiert.

Bei der Schwierigkeit, mit welcher der dem Glykosid anhaftende Körper entfernt werden kann, ist es sehr leicht erklärlich, dafs Kingzett und Hartsen keinen chemisch einheitlichen Körper erhielten.

Für die ferneren Versuche gelangte ein Material zur Verwendung, dessen Rohdarstellung die Fabrik von H. Tromsdorff-Erfurt übernommen hatte.

Die Eigenschaften des so dargestellten Glykosides wurden mit den von Vernet angegebenen übereinstimmend gefunden. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es nach einiger Zeit in der Kälte eine schön violette Farbe, die sogleich eintritt beim Erwärmen oder unter Hinzufügung einer Spur Wasser. Der Umstand, dafs bei vielen Glykosiden im trockenen Zustande nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und auch mit Phosphorpentoxyd und Zinnchlorür eine rote resp. violette Farbe auftritt, berechtigt zu dem Schlusse, dafs diese Erscheinung nicht, wie für Convolvulin z. B. von Draggendorff behauptet wird, zurückzuführen ist auf Wasserzuführung, sondern auf Wasserabspaltung. Bei Convolvulin wird als besonders mafsgebend für die Wasseraufnahme angeführt, dafs die Reaktion schneller hervorgerufen wird durch Hinzufügung einer Spur Wasser zur konzentrierten Schwefelsäure. Es findet aber dabei naturgemäfs eine Wärmeentwickelung statt. Da nun, wie oben gezeigt, die Reaktion mit konzentrierter

Schwefelsäure sowohl als auch mit Phosphorpentoxyd und Zinnchlorür durch Wärmezufuhr schnell eintritt auch ohne jegliches Wasser, so dürfte nicht obige Spur Wasser, sondern auch nur die durch dasselbe bei der Vereinigung mit Schwefelsäure veranlafste Wärme als beschleunigendes Agens anzusehen sein.

Die violette Farbe, durch Schwefelsäure hervorzurufen, geht mit mehr Wasser in Berührung in blau über und verschwindet endlich.

Schön zeigt sich diese Reaktion in folgendem Versuche:

Überschichtet man in einem Probierröhrchen die durch das Glykosid violett gefärbte Schwefelsäure mit Wasser, so zeigt sich an der Berührungsfläche eine schöne blaue Zone.

Die alkoholische Lösung des Glykosides scheidet dasselbe auf Zusatz von Wasser gallertartig aus. Dieselbe Erscheinung zeigt eine stark konzentrierte alkoholische Lösung beim Erkalten. Das Glykosid mit Wasser geschüttelt schäumt stark (Hartsen's saponinartiger Körper).

Erwärmt sowohl als auch über Schwefelsäure verlieren die Krystalle Krystallwasser. Zur Bestimmung desselben wurde Material angewendet, das aus Alkohol krystallisiert, mit Äther vom Alkohol befreit und eine halbe Stunde bei 25 bis 30° zur Verdunstung des Äthers bei Seite gestellt war.

Es verloren im Exsiccator:

0,6863	an Wasser	0,0188	= 2,74	Proz.
0,8215	„ „	0,0249	= 3,03	„

Bei 100° C. im Trockenschranke:

0,566	an Wasser	0,0143	= 2,25	Proz.
0,471	„ „	0,0138	= 2,92	„

Es wurde also im Durchschnitt gefunden Krystallwasser: 2,8 Proz., ein Molekül auf die Formel: $C_{32}H_{54}O_{11} + H_2O$. Berechnet ist = 2,84 Proz.

Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Materials gab folgende prozentische Zusammensetzung:

I.	II.
62,20 C	62,42 C
8,78 H	8,88 H
29,02 O	28,70 O.

Es ergibt dies im Durchschnitt:

62,31 C
8,38 H
28,86 O.

Berechnet auf die Formel $C_{32}H_{54}O_{11}$:

62,54
8,79
28,67.

Bei der Spaltung des Glykosides wurde 4proz. Schwefelsäure verwendet. Die Spaltung erfolgte nur allmählich und war erst nach Verlauf von acht Tagen eine vollständige.

Der ungelöste Spaltungskörper wurde von der Lösung getrennt und im Filtrat die Schwefelsäure durch kohlensaures Baryum entfernt.

Der Zucker, nach der Methode Fehling ermittelt, wurde auf Dextrose berechnet. Es ergaben:

1. 0,641 Substanz = 0,1858 Zucker = 29 Proz.
2. 0,9794 „ = 0,277 „ = 28,3 Proz.
3. 0,9380 „ = 0,264 „ = 28,15 Proz.

Es ergibt dies im Mittel = 28,48 Proz.

Im geschlossenen Rohre unter Druck behandelt verändert sich das Glykosid erst bei 150 bis 160°. Es ist zu bemerken, dafs sich dabei das Glykosid im Wasser gelöst hatte und beim Erkalten gelatinierte. Geschüttelt mit Äther schieden sich schön ausgebildete, grofse Nadeln von unverändertem Glykosid ab.

Eine Einwirkung von Diastase auf den Körper findet nicht statt. Die Diastase war zu diesem Versuche nach der Faulenbach'schen Methode durch Behandeln von zerkleinertem frischen Malze mit Wasser und Glycerin gewonnen. Der bei obiger Spaltung erhaltene Zucker krystallisierte beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in warzenförmigen Krystallen.

Der Spaltungskörper verhält sich gegen Lösungsmittel ziemlich resistent. Er löst sich nur schwer in siedendem Aceton und Alkohol, aus dessen Lösung nach der Konzentration bis auf ein Viertel seines Volumens er sich in sehr schönen, grofsen, wohlausgebildeten, rhombischen Prismen ausschied. Dieselben mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme behandelt, geben eine schöne orangegelbe Farbe. Sie enthalten

kein Krystallwasser und verändern sich erst bei 282°, während sie bei 287° vollständig schmelzen. — Der Körper ist auf Platinblech erhitzt vollständig flüchtig.

Seine Verbrennung erfolgt sehr langsam und gab folgende Zahlen:

1. 0,2812 Substanz = 74,83 C
9,69 H
15,48 O.
2. 0,330 Substanz = 74,95 C
9,98 H
15,07 O.

Es ergibt dies im Durchschnitt:

74,89 C
9,88 H
15,23 O.

Berechnet auf die Formel $C_{26}H_{40}O_4$:

75,14 C
9,61 H
15,25 O.

Nach Berthelot nun sind die Glykoside analog seinen aus Zucker und organischen Säuren zusammengesetzten Saccharidien als Ester aufzufassen. Diese Ansicht wird unterstützt durch die Untersuchungen Schützenberger's, dem es gelang, auf synthetischem Wege Glykoside darzustellen. Die bei ihrer Spaltung neben Glykose auftretenden Verbindungen müssen nicht unbedingt Säuren sein, sondern können den verschiedenartigsten Körperklassen angehören, und sind daher besser die Glykoside nicht als ester-, sondern als ätherartige Derivate der Glykosen aufzufassen. Diesem ihrem Charakter entspricht die Thatsache, dafs bei ihrer Spaltung Wasser aufgenommen wird.

Bei Hesperidin und anderen, bei denen es bis jetzt nicht gelungen, eine Wasseraufnahme nachzuweisen, findet dies wahrscheinlich in dem Auftreten von sekundären Produkten eine Erklärung, ähnlich wie beim Salicin, das sich scheinbar glatt in Zucker und Saliretin spaltet. Letzteres aber hat sich erst nachträglich unter Wiederabspaltung von Wasser aus dem als primäres Spaltungsprodukt auftretenden Saligenin gebildet.

$$\underset{\text{Salicin.}}{C_{13}H_{18}O_7} = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Saliretin.}}{C_7H_6O}$$

$$\underset{\text{Salicin.}}{C_{13}H_8O_7} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Saligenin.}}{C_7H_8O_2}$$

Es kann diese Wasserabspaltung aber auch im Zuckermolekül erfolgen und findet dies namentlich bei denjenigen Glykosiden statt, in denen die Spaltung schon durch blofses Erhitzen bewirkt werden kann. So wird das Aesculin zerlegt in Aesculetin und Glykosan, das Anhydrid der Glykose.

Das vorliegende Hederaglykosid gibt, wie oben gezeigt ist, bis 100° erwärmt ein Molekül Krystallwasser ab. Es war nun die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs es noch weitere Moleküle enthalte, ähnlich dem Naringin, Amygdalin, Quercitrin, die erst bei höherer Temperatur ihr letztes Krystallwasser verlieren.

In der That trat bei Steigerung der Temperatur bis auf 150° ein ferneres Molekül Wasser aus, allerdings nur sehr allmählich, wie es auch bei Quercitrin der Fall ist. Die Zusammensetzung des Hederaglykosides findet daher durch folgende Formel ihren Ausdruck:

$$C_{32}H_{52}O_{10} + 2H_2O;$$

auf das bei 100° behandelte Material durch:

$$C_{32}H_{52}O_{10} + H_2O.$$

Diese Formel wird bestätigt durch die prozentische Zusammensetzung des Spaltungskörpers, die sich mit der Formel $C_{26}H_{40}O_4$ vollkommen in Einklang bringen läfst. Es wäre darnach zur Bildung des Glykosides aus dem Spaltungskörper ein Molekül Zucker erforderlich, entsprechend einem Prozentgehalte von 29,3. Es haben nun auch die quantitativen Zuckerbestimmungen einen jener Zahl sehr nahekommenden Wert ergeben, d. h. 28,45 Proz.

Es kommt daher nach den erhaltenen übereinstimmenden Resultaten dem Hederaglykosid die Formel $\mathbf{C_{32}H_{52}O_{10} + 2H_2O}$ zu. Die Spaltung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{32}H_{52}O_{10} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{26}H_{40}O_4 + 2H_2O.$$

Durch Einwirkung von schmelzendem Kali wird der Spaltungskörper erst bei längerer Einwirkung verändert. Dabei tritt ein eigentümlicher, aromatischer Geruch auf. Die wässerige Lösung der Schmelze gab nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure an Äther einen Körper ab, der nach dem Verdunsten des Äthers mit Eisenchlorid eine schwach violette Farbe gab.

Ferner gab die angesäuerte Lösung der Schmelze ein Destillat, in dem Ameisensäure nachgewiesen wurde. Mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure behandelt trat beim Erwärmen ein Geruch nach Fruchtäther auf.

Kaliumpermanganat sowie ein Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure sind ohne jede Einwirkung auf den Spaltungskörper.

In einem Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Salpetersäure und Wasser löst sich der Spaltungskörper allmählich unter Entwickelung roter Dämpfe auf. Nach sechsstündigem Kochen am Rückflufskühler schied sich beim Eingiefsen in Wasser ein gelblicher Körper ab, der mit Äther ausgeschüttelt wurde. Zur Entfernung der überschüssigen Säure wurde die Ätherlösung mit kohlensaurem Natrium behandelt. Dabei färbte sich die Lösung des letzteren gelb-rotgelb, wurde aber auf Zusatz von Säuren wieder entfärbt unter Ausscheidung eines gelben Körpers. Derselbe, mit Wasser gut ausgewaschen, gab die Reaktion auf Stickstoff. Er war nicht krystallinisch und rein zu erhalten, und wurde darum von einer Analyse abgesehen.

Eine kleine Menge des Spaltungskörpers mit Zinkstaub erhitzt, entwickelte ein Gas, das mit schwach blauer Flamme brannte. In dem vorderen Teile der Röhre sammelte sich eine dickflüssige, ölige, grüngelbe, dem Geruch nach etwas an Petroleum erinnernde Masse an, deren alkoholische Lösung fluorescierte.

Bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohre erlitt der Körper nach sechsstündiger Einwirkung noch keine Veränderung.

Acetylchlorid löst den Spaltungskörper beim Erwärmen. Nach einstündigem Kochen am Rückflufskühler schied sich beim Eingiefsen der Masse in Wasser eine weifse zähe Substanz ab, die in Äther löslich war, beim Verdunsten des Äthers aber als zähe klebrige Masse hinterblieb und keinerlei Krystallisationserscheinung zeigte. Auch aus alkoholischer Lösung konnten Krystalle nicht erzielt werden.

Nach sechsstündiger Einwirkung von Acetylchlorid auf den Spaltungskörper krystallisierte nach dem Auswaschen mit Wasser aus der alkoholisch-ätherischen Lösung ein Körper in nadelförmigen Krystallen.

b) Farbstoff.

Nach einem Referate der „Amerikanischen Apotheker-Zeitung“ enthalten die Epheublätter auch einen Farbstoff, der auf folgende Weise gewonnen wird:

500,0 im Vakuum getrocknete und gepulverte Blätter werden wiederholt mit leichtem Petroläther maceriert und der Auszug verdunsten gelassen. Es resultiert so eine wachsähnliche, von jodähnlichen Kry-

stallen durchsetzte Masse. Die Krystalle sind mit Äther gewaschen und aus Benzol krystallisiert flach rhombisch, metallglänzend; leicht in Chloroform mit orangeroter Farbe, in Schwefelkohlenstoff mit blutroter löslich. In Benzol, Äther, Petroläther sind sie wenig, nahezu nicht in Alkohol, gar nicht in verdünnten Säuren und Alkalien löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit blauvioletter Farbe.

Dieser Farbstoff ist vollkommen identisch mit Carotin,[1]) ferner mit Baugarell's Erythrophyll, gewonnen aus Pfirsich- und Scamorenblättern. Der Farbstoff soll auch in den Blättern von Morus alba und Cucurbita pepo beobachtet sein und wird als beständiger Begleiter des Chlorophylls angesehen.

Obwohl genau nach obiger Vorschrift gearbeitet wurde, konnten doch in der erhaltenen wachsähnlichen Masse Krystalle von obiger Beschaffenheit weder mit blofsem Auge noch unter dem Mikroskop beobachtet werden. Ebensowenig gelang dies nach dem Behandeln mit Äther.

Auch schieden sich aus der Petrolätherlösung selbst nach wochenlangem Stehen in der Kälte Krystalle nicht aus.

Da die Jahreszeit, in der die Epheublätter auf obigen Farbstoff untersucht wurden, nicht angegeben ist, so wäre vielleicht denkbar, dafs dieser Farbstoff aus der Pflanze während der Ruhezeit, also im Winter, verschwindet.

Es sei hier noch erwähnt, dafs Maquenne bei der Destillation frischer Epheublätter Methylalkohol nachgewiesen hat. Doch läfst er unentschieden, ob der Alkohol sich bei der Destillation erst bildet oder schon in der Pflanze praeexistirte.

Die in der Epheupflanze vorhandenen organischen Säuren.

Die Bedeutung der sogenannten Pflanzensäuren beim Leben der Pflanze steht aufser Zweifel; nicht minder auch die Thatsache, dafs aus dem Auftreten mancher Carbonsäuren in den Organen der Pflanze Rückschlüsse auf die chemischen Vorgänge in der Pflanzenzelle gestattet sind.

---

[1]) Husemann, Annalen 107.

Aus diesem Grunde wurden auch die Blätter und Früchte der Epheupflanze in dieser Richtung untersucht.

Der Gang der Untersuchung war im Wesentlichen folgender:

Die Blätter, resp. die Früchte, wurden mit Wasser extrahiert und der Auszug in einer Retorte zum Teil abdestilliert.

Im Destillat wurde die Ameisensäure an ihrer Reduktionsfähigkeit gegenüber ammoniakalischer Silberlösung und Quecksilberoxyd erkannt.

Die im Kolben nach Abzug des Destillates zurückbleibende braunrothe Flüssigkeit wurde heifs mit essigsaurem Blei versetzt, der entstandene Niederschlag am anderen Tage abfiltriert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die stark gefärbte Flüssigkeit, in der sich die Säuren befanden, wurde nach Entfernung des Schwefelwasserstoffes wiederholt mit Kohle behandelt, ohne jedoch vollständig entfärbt werden zu können.

Sie wurde weiter mit Äther ausgeschüttelt, letzterer verdunstet und der Verdunstungsrückstand mit Wasser aufgenommen. Nach der Neutralisation mit kohlensaurem Ammoniak trat auf Zusatz von Eisenchlorid die für die Bernsteinsäure so charakteristische Reaktion, bestehend in einem flockigen, roten, voluminösen Niederschlag, nicht ein. Bernsteinsäure scheint somit nicht vorhanden zu sein.

Die mit Äther ausgeschüttelte Lösung wurde nach Entfernung des Äthers und Zusatz von Essigsäure mit Chlorcalcium versetzt.

Es entstand ein Niederschlag, der sich durch seine Unlöslichkeit in Essigsäure sowie durch die Form seiner Krystalle unter dem Mikroskop als oxalsaurer Kalk charakterisierte.

Die vom oxalsauren Kalke abfiltrierte Flüssigkeit wurde in zwei Teile geteilt und deren einer mit Ammoniak neutralisiert. Es entstand ein Niederschlag, der sich auf Zusatz von Ammoniumchlorid wieder löste.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Calciumsalz in das Bleisalz umgewandelt und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die so erhaltene freie Säure wurde mit Kaliumacetatlösung versetzt und mit Alkohol vermischt, worauf nach kurzer Zeit ein deutlich krystallinischer Niederschlag entstand. Derselbe löste sich nach dem Verdunsten des Alkohols auf Zusatz von kohlensaurem Natron leicht auf.

Der andere Theil des oxalsauren Calciumfiltrates wurde mit Kalkwasser neutralisiert, etwas eingeengt und gekocht. Die Flüssigkeit blieb

vollständig klar, so dafs auf Anwesenheit von Citronensäure nicht geschlossen werden konnte.

Die Flüssigkeit wurde nun zur eventuellen Feststellung von Äpfelsäure stark konzentriert und mit Alkohol versetzt. Es entstand ein verhältnismäfsig starker Niederschlag, der äpfelsaures Calcium enthielt, das in das Bleisalz umgewandelt wurde. Nach Zerlegung des Bleisalzes mittels Schwefelwasserstoff wurde nämlich die wässerige Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand vorsichtig erwärmt. Es traten die für die Äpfelsäure charakteristischen Sublimationserscheinungen und Bildung von Fumarsäure und Maleïnsäureanhydrid auf.

Die freien Säuren in den Organen der Epheupflanze.

Wie die meisten Pflanzensäfte, so reagiert auch der des Epheus ausgesprochen sauer. Die Bestimmung der freien Säuren wurde mit Wurzel, Stengel und Blättern, für letztere in drei verschiedenen Altersstadien, ausgeführt wie folgt:

20 g der lufttrockenen Substanz wurden sechs Stunden mit Wasser von ca. 40° bei Seite gestellt und dann die Flüssigkeit, ohne die Substanz daraus zu entfernen, mit Normalkalilauge titriert, wobei die Endreaktion durch Tüpfeln auf Lackmuspapier festgestellt wurde.

Der Verbrauch von Normalkalilauge in Kubikcentimeter betrug für:

Versuch	Wurzel	Stengel	Kleine Blätter	Mittlere Blätter	Grosse Blätter
1.	11,1	14,2	18,6	17,6	17,8
2.	11,0	13,0	17,7	16,5	15,9

Es herrscht demnach in den kleinen, d. h. jüngeren, Blättern die freie Säure vor gegen die mittleren und älteren, die sich fast gleich verhalten. Die Säure tritt aber offenbar zurück in den Stengeln und weiter noch in den Wurzeln.

Die Mineralbestandteile der Wurzel, Stengel und Blätter der Epheupflanze.

Das Material zu der Bestimmung der Mineralbestandteile stammt aus dem Garten des Universitäts-Krankenhauses zu Erlangen und ist im Dezember entnommen.

Tab. I. **Mineralbestandteile der Epheuwurzeln.**

				Es sind enthalten in 4,260 Reinasche	berechnet auf %
	2,934 Rohasche gaben mit CO_2 gesättigt: 4,324 Rohasche = 4,260 Reinasche.				
In Salzsäure unlösliche Bestandteile: 0,064 = 1,477 %	In Wasser löslicher Teil = 5,75 = 13,4976 %	In 50 ccm waren enthalten	0,024 AgCl = 0,0062 HCl	HCl	0,02448	0,57464
			0,0485 $BaSO_4$ = 0,01664 SO_3	SO_3	0,06656	1,56291
			0,1502 NaCl + KCl = 0,4650 K_2PtCl_6			
			0,1419 KCl = 0,0896 K_2O	K_2O	0,35840	8,41314
			0,0083 NaCl = 0,0044 Na_2O	Na_2O	0,01760	0,41314
			Spuren von CaO.	CO_2	0,12105	2,84037
	In Salzsäure löslicher Teil = 3,685 = 86,502 %	In $^1/_5$ des in HCl lösl. Tl. waren	0,0202 SiO_2	SiO_2	0,02020	0,47417
			0,0088 $BaSO_4$ = 0,00302 SO_3	SO_3	0,01510	0,35211
		In $^4/_5$ des vom Ammoniak-Niederschlage abfiltrierten Teiles	1,3880 CaO = 1,3880 CaO	CaO	1,73500	40,72770
			0,2202 $Mg_2P_2O_7$ = 0,07934 MgO	MgO	0,09918	2,32800
			0,0020 Mn_3O_4 = 0,00185 MnO	MnO	0,00234	0,05427
				CO_2	1,46390	34,27000
		In Essigsäure lösl. Teil, I. Teil	0,06740 $Mg_2P_2O_7$ = 0,04310 P_2O_5	P_2O_5	0,10770	2,52819
		In Essigsäure lösl. Teil, II. Teil	0,03440 CaO = 0,03440 CaO	CaO	0,08600	2,01877
			0,00560 $Mg_2P_2O_7$ = 0,00101 MgO	MgO	0,00500	0,11737
			Spuren von Mn_3O_4.			
		In Essigsäure unlöslicher Teil = 0,0590	0,01868 Fe_2O_3 = 0,03526 $FePO_4$	Fe_2O_3	0,02335	0,54577
			0,00846 Al_2O_3 = 0,02024 $AlPO_4$	Al_2O_3	0,01580	0,37089
			0,00140 Mn_3O_4 = 0,00130 MnO	MnO	0,00170	0,03990
			0,04940 $Mg_2P_2O_7$ = 0,03168 P_2O_5	P_2O_5	0,03960	0,93000
				Summa	4,22963	98,56134

Tab. II. **Mineralbestandteile der Epheustengel.**

				Es sind enthalten in 3,962 Reinasche	berechnet auf %
	* 3,097 Rohasche ergaben nach Behandlung mit CO_2: 4,007 Rohasche = 3,962 Reinasche.				
In Wasser löslicher Teil = 1,015 = 25,6231 %	In 30 ccm waren enthalten	0,0060 AgCl	= 0,0015 HCl . . . . . HCl	0,01000	0,25290
		0,0556 $BaSO_4$	= 0,0190 SO_3 . . . . . SO_3	0,12720	3,21050
		0,1510 KCl + NaCl	= 0,4235 K_2PtCl_6		
		0,1297 KCl	= 0,0818 K_2O . . . . . K_2O	0,54586	13,77737
		0,0213 NaCl	= 0,01128 Na_2O . . . Na_2O	0,07520	1,89803
		Spuren von CaO	. . . . . CO_2	0,21120	5,33064
In Salzsäure löslicher Teil = 2,947 = 74,381 %	In 1/5 der salzs. Lös. wurde best.	0,034 SiO_2	= 0,034 SiO_2 . . . . . SiO_2	0,03400	0,85815
		0,0074 $BaSO_4$	= 0,0025 SO_3 . . . . . SO_3	0,01270	0,32054
	In 4/5 des Filtrates vom Ammoniak-Niederschlag	0,8802 CaO	= 0,8802 CaO . . . . . CaO	1,10020	27,76884
		0,4710 $Mg_2P_2O_7$	= 0,1697 MgO . . . . . MgO	0,21216	5,35487
		0,0024 Mn_3O_4	= 0,0022 MnO . . . . . MnO	0,00560	0,14134
			. CO_2	1,08345	27,34601
	In 2/5 des Ammon.-Niederschlages, I. Teil	0,112 $Mg_2P_2O_7$	= 0,07164 P_2O_5 . . . . . P_2O_5	0,17910	4,52144
	II. Teil	0,0475 CaO	= 0,04750 CaO . . . . . CaO	0,11875	2,99999
		0,0240 $Mg_2P_2O_7$	= 0,00864 MgO . . . . . MgO	0,02160	0,54492
		Spuren von MnO.			
	In Essigsäure unlöslicher Teil = 0,178	0,0424 Fe_2O_3	= 0,08002 $FePO_4$ . . . . . Fe_2O_3	0,05300	1,38566
		0,0202 Al_2O_3	= 0,04832 $AlPO_4$ . . . . . Al_2O_3	0,02520	0,63730
		0,0025 Mn_3O_4	= 0,00381 $Mn_3(PO_4)_2$ . . . MnO	0,00286	0,07218
		0,1130 $Mg_2P_2O_7$	= 0,0715 P_2O_5 . . . . . P_2O_5	0,08930	2,25391
			Summa	3,91738	98,67559

In Salzsäure unlöslicher Teil: 0,045 = 1,124 %

Tab. III. **Mineralbestandteile der Epheublätter.**

				Es sind enthalten in 3,170 Reinasche	berechnet auf %
	2,1728 Rohasche ergaben nach Behandlung mit CO_2: 3,1858 Rohasche = 3,170 Reinasche.				
In Salzsäure unlösliche Bestandteile: 0,0155 = 0,470 %	In Wasser lösliche Bestandteile = 0,631 = 19,905 %	In 30 ccm waren enthalten	0,0155 AgCl = 0,00324 HCl . . . . HCl	0,02160	0,64983
			0,0727 $BaSO_4$ = 0,02490 SO_3 . . . . SO_3	0,16600	5,23659
			0,0912 KCl + NaCl = 0,2492 K_2PtCl_6		
			0,07576 KCl = 0,04658 K_2O . . . . K_2O	0,31052	9,79558
			0,01552 NaCl = 0,00822 Na_2O . . . Na_2O	0,05485	1,73028
			Spuren von CaO . . . . . CO_2	0,07421	2,34100
	In Salzsäure löslicher Teil = 2,539 = 80,094 %	In $^1/_5$ des in HCl löslichen Teiles	0,0385 SiO_2 . . . . . SiO_2	0,03850	1,12245
			0,0072 $BaSO_4$ = 0,00249 SO_3 . . . . . SO_3	0,01245	0,39274
		In $^4/_5$ des vom NH_3-Niederschlag erhaltenen Filtrates	0,9498 CaO = 0,9498 CaO . . . . . CaO	1,18730	37,45425
			0,1704 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0614 MgO . . . . . MgO	0,07675	2,42113
			0,0016 Mn_3O_4 = 0,00148 MnO . . . . . MnO	0,00185	0,05835
			CO_2	0,98211	31,29684
		Der in Essigsäure lösliche Teil des NH_3-Niederschl. I. Teil	0,072 $Mg_2P_2O_7$ = 0,04605 P_2O_5 . . . . . P_2O_5	0,11512	3,63154
		II. Teil	0,031 CaO = 0,03100 CaO . . . . . CaO	0,07750	2,44479
			0,0108 $Mg_2P_2O_7$ = 0,00391 MgO . . . . . MgO	0,00977	0,30820
			Spuren von MnO.		
		In Essigsäure unlöslicher Teil = 0,050	0,01566 Fe_2O_3 = 0,02961 $FePO_4$ . . . . . Fe_2O_3	0,01957	0,61750
			0,00784 Al_2O_3 = 0,01869 $AlPO_4$ . . . . . Al_2O_3	0,00990	0,31230
			0,0352 $Mg_2P_2O_7$ = 0,02510 P_2O_5 . . . . . P_2O_5	0,03137	0,98960
			Spuren von Mn_3O_4.		
			Summa	3,18937	100,80297

Mineralanalysen der einzelnen Organe der Epheupflanze.

Tab. IV. In 100 g der bei 100° getrockneten Substanz sind enthalten:

Bestandteile	Wurzel	Stengel	Blätter
In Wasser löslich	0,8557	1,2610	2,50803
In Wasser unlöslich . .	5,4843	3,6590	10,09200
Gesamtmenge	6,3400	4,9200	12,600
Davon kommen auf die Einzelbestandteile:			
K_2O	0,5333	0,67782	1,23808
Na_2O	0,0261	0,02338	0,21790
CaO	2,7100	1,51386	5,04323
MgO	0,1550	0,29023	0,34498
Fe_2O_3	0,0345	0,06814	0,07805
MnO	0,0059	0,01479	0,00737
Al_2O_3	0,0022	0,00314	0,03934
HCl	0,0364	0,01244	0,08187
SO_3	0,1214	0,17372	0,71154
P_2O_5	0,2192	0,23333	0,58411
CO_2	2,3527	1,60760	4,23836

Tab. V. Prozentische Zusammensetzung der Mineralbestandteile von

Bestandteile	Wurzel	Stengel	Blätter
In Wasser löslich	13,49760	25,62310	19,90500
In Wasser unlöslich . .	86,5024	74,38	80,095
Gesamtmenge	100,000	100,000	100,000
Davon kommen auf die Einzelbestandteile:			
K_2O	8,41314	13,77737	9,79558
Na_2O	0,41314	1,89803	1,73028
CaO	42,74647	30,76884	39,89904
MgO	2,44537	5,89979	2,72933
Fe_2O_3	0,54577	1,38566	0,61750
MnO	0,09417	0,21352	0,05835
Al_2O_3	0,37089	0,63730	0,31230
HCl	0,57464	0,25290	0,64983
SO_3	1,91502	3,53104	5,62959
P_2O_5	3,45819	6,77535	4,62114
CO_2	37,11037	32,67664	33,63784

Das möglichst von allen Unreinlichkeiten und Staub befreite Material wurde bei 100° getrocknet, grob gepulvert und in der Muffel eingeäschert. Die Veraschung ging ziemlich glatt vor sich und gaben die Blätter eine fast weifse und lockere, die Wurzel eine etwas gefärbte und die Stengel eine krustenförmige, graubraune Asche.

Die Aschenanalysen wurden nach Bunsen mit den Änderungen durchgeführt, welche von Professor Hilger in Anwendung gebracht wurden.

Die Gesammtresultate der ausgeführten Aschenanalysen sind in den vorstehenden Tabellen zusammengestellt. (Siehe Tab. I, II, III.)

Die Bestimmungen der Gesamtmengen von Mineralbestandteilen in Wurzel, Stengel und Blättern, sowie der Mengen der Trockensubstanz beziehungsweise des Wassergehaltes ergaben folgendes Resultat:

In 100 Teilen lufttrockener Substanz:

	Wurzel	Stengel	Blätter
Rohasche	2,02	1,77	3,386
Dieselbe, mit CO_2 gesättigt	3,03	2,29	5,01
Davon in H_2O löslich	0,408	0,586	0,997
„ in HCl löslich	2,622	1,704	4,113

In 100 Teilen bei 100° getrockneter Substanz:

	Wurzel	Stengel	Blätter
Rohasche	4,236	3,849	8,54
Dieselbe, mit CO_2 gesättigt	6,340	4,920	12,60
In H_2O löslich	0,855	1,226	2,508
In HCl löslich	5,484	3,669	10,092

Es sind demnach in 100 Teilen enthalten:

	Wurzel	Stengel	Blätter
Wassergehalt	52,2 Proz.	53,9 Proz.	59,6 Proz.
Trockensubstanz	47,8 „	46,1 „	40,4 „

Die einzelnen Bestandteile des bei 100° getrockneten Materials verhalten sich in dem wasserlöslichen Teile wie folgt:

	Wurzel	Stengel	Blätter
K_2O	0,5333	0,677	1,238
Na_2O	0,0270	0,093	0,217
SO_3	0,121	0,173	0,711
HCl	0,036	0,012	0,081
CO_2	0,180	0,262	0,294

Man beobachtet also bei den Einzelbestandteilen dasselbe wie bei ihrer Gesamtmenge: dafs sie von der Wurzel zu den Blättern anwachsen.

Nicht immer trifft dies zu für die einzelnen Komponenten des in Wasser unlöslichen Teiles der Aschen, wie nachfolgende Tabelle veranschaulicht:

	Wurzel	Stengel	Blätter
CaO	2,71	1,513	5,043
MgO	0,155	0,290	0,344
Fe_2O_3	0,034	0,068	0,078
MnO	0,005	0,014	0,007
CO_2	2,172	1,355	3,943
P_2O_5	0,219	0,233	0,584

Es bleiben hier der Kalk und die Kohlensäure resp. Pflanzensäuren im Stengel hinter der Wurzel zurück, während sie sich in Bezug auf letztere in den Blättern verdoppeln.

Da durch sekundäre Umsetzungen bei der Waschung und der weiteren Behandlung eine Kontrolle der in den Pflanzen präexistierenden Verbindungen der einzelnen Bestandteile zur Unmöglichkeit wird, scheint zur näheren Betrachtung die Bauschanalyse auch schon der besseren Übersicht wegen am geeignetsten.

Nach dieser (siehe Tab. IV) steigt der Kaligehalt nach den chlorophyllhaltigeren Organen von 0,53 über 0,67 auf 1,23. Dies stimmt mit den allgemeinen Beobachtungen überein, dafs das Kali zum fundamentalen Aufbau des Chlorophylls und der Proteïnstoffe Verwendung findet. Analoges Verhalten zeigen Magnesia und Eisen. In beiden ist ein Zug nach den Blättern hin zu beobachten.

Es wächst die Magnesia von 0,15 auf 0,29 und 0,34; das Eisen von 0,034 auf 0,068 und 0,078.

Sachs zeigte in neuerer Zeit durch Herbeiführung künstlicher Chlorose einerseits und Chlorophyllbildung andererseits durch Eisenmangel resp. Zufuhr die unbedingte Notwendigkeit dieses Elementes für die chlorophyllhaltigen Pflanzen. Es ist damit die Steigerung nach den Blättern in Übereinstimmung zu bringen, obwohl auch Fälle bekannt sind, die dem zu widersprechen scheinen. Es ist dann die Verschiebung des Eisengehaltes auf ein Niederschlagen in einzelnen Organen zurückzuführen. Die verhältnismäfsig kleine Menge dieses Metalls in der immergrünen und chlorophyllreichen Epheupflanze gibt einen Beweis, wie kleine Quantitäten zur Verrichtung der Funktion nötig sind.

Ebenso wichtig wie das Eisen ist nach E. von Raumer[1]) die Magnesia für die Chlorophyllbildung. Nach ihm liegt die Funktion der Magnesia in dem Stärketransport in- und aufserhalb des Chlorophylls und in der Bildung des letzteren. Er zeigt, dafs zur Chlorophyllbildung Magnesia unbedingt notwendig ist, da bei Pflanzen ohne dieselbe die charakteristische Erscheinung des Aufhörens der Chlorophyllbildung und das Eintreten einer blasseren Färbung der Organe beobachtet wurde. Auch hat Hoppe-Seyler in seinem Chlorophyll die Magnesia konstant nachgewiesen. Nach Schmiedeberg[2]) sind die Proteïnsubstanzen Magnesiavitellinate und steht sonach diese Base auch mit den Eiweifskörpern im Zusammenhange.

Dem Calcium wird von E. von Raumer folgende Thätigkeit zugeschrieben:

„Er stellt aus den gebotenen Nährstoffen die Baustoffe für Vergröfserung und Befestigung der Zellwände her.“

Wenn wir darum in den Epheublättern Kalk in grofsen Mengen angehäuft finden, so liefse sich vielleicht hierauf die feste Struktur der Blätter zurückführen.

Eine andere wesentliche Funktion fällt dem Calcium zu in der Neutralisation der Säuren. Diese treten bei unserer Pflanze in den

---

[1]) E. von Raumer, Kalk u. Magnesia in der Pflanze, Landwirtschaftl. Versuchsstat. Bd. 29, 1883, p. 253 bis 280.

[2]) Schmiedeberg: Zeitschr. f. physiol. Chemie 1877, Bd. I, p. 205.

Blättern am meisten hervor und findet dadurch die Anwesenheit so grofser Mengen Kalk ihren Grund.

Die Kohlensäure der Asche ist im Wesentlichen der Repräsentant der in den Organen enthaltenen Pflanzensäuren, die, wie schon erwähnt wurde, namentlich an Kalk sich gebunden vorfinden. Es ist das im vollen Einklang mit dem Resultat obiger Analyse. Nach ihnen fällt das Ca von 2,7 in den Wurzeln bis auf 1,5 in den Stengeln, steigt aber bis 5,0 in den Blättern.

In demselben Verhältnisse nimmt die CO_2 ab von 2,3 auf 1,6 und wächst in den Blättern auf 4,2 an.

Auffällig mufs der hervorragende Schwefelsäuregehalt der Epheublätter erscheinen gegenüber dem der Stengel und Wurzeln. Er beträgt in ersteren 0,71, in letzteren 0,17 und 0,12. Nimmt man nun auch einen Teil dieser Säure als mit den Proteïnstoffen in Verbindung stehend an, so mufs man sich immer noch eine Menge als schwefelsaures Salz in der Pflanze denken. Es hat in diesem Falle die Verbindung mit Calcium grofse Wahrscheinlichkeit.

Der Unterschied der Säuremengen in den Organen liefse sich vielleicht mit der Beobachtung Arendt's[1]) vereinbaren, die er an der Haferpflanze angestellt hat. Er fand während der ganzen Wachstumsperiode die Blätter reicher an Schwefelsäure als die Halme, sowie dafs die Säure aus letzteren zur Zeit der Blüte in den unteren Teilen ganz verschwand. Das Verhalten trat dadurch hervor, dafs Arendt nicht den Schwefelsäuregehalt nach dem Einäschern bestimmte, sondern durch Ausziehen mit angesäuertem Wasser, und dann den in der Pflanze noch in anderer Form zurückbleibenden Schwefel besonders bestimmte. Damit fand er, dafs die in den Pflanzen verbreitete Schwefelsäure in den Blättern durch Oxydation gebildet wird und zum gröfsten Teile in den Blättern liegen bleibt.

Es ist damit gesagt, dafs die Wurzel die schwefelsauren Salze nicht alle ohne weiteres aufnimmt, dafs die geringe Menge, die sie zeitweilig mit der Bodenflüssigkeit aufsaugt, gleich in der Wurzel reduziert wird.

---

[1]) Arendt: Das Wachstum der Haferpflanze, 1859.

Es sei endlich noch erwähnt, dafs Lithium, das in sehr vielen Pflanzen nachgewiesen ist, auch in der Epheupflanze spektralanalytisch gefunden wurde.

Geht man von der prozentischen Zusammensetzung der Aschen aus (siehe Tab. V), so ergeben sich naturgemäfs ganz andere Verhältnisse, die auf den Wassergehalt und die relativen Aschenmengen der einzelnen Organe zurückzuführen sind.

Wie folgende Tabelle zeigt, findet sich hier in den Stengeln der gröfste Prozentgehalt an wasserlöslichen Bestandteilen.

Prozentgehalt der wasserlöslichen Bestandteile von

	Wurzel	Stengel	Blätter
$K_2O + Na_2O$	8,826 Proz.	15,675 Proz.	11,525 Proz.
SO_3	1,915 „	3,581 „	5,629 „
HCl	0,574 „	0,252 „	0,649 „
CO_2	2,840 „	5,330 „	2,341 „
Gesamtmenge der wasserlöslichen Bestandteile . .	13,49 Proz.	25,62 Proz.	19,90 Proz.

Es begründet sich dieses Verhalten durch die vorwiegende Thätigkeit und Aufgabe der Gewebe der Stengel, die darin besteht, zu leiten und zuzuführen, weniger aber, aufzuspeichern.

Über die im Wasser unlöslichen Bestandteile gibt nachstehende Tabelle Aufschlufs:

Prozentgehalt der in Wasser unlöslichen Teile von

	Wurzel	Stengel	Blätter
CaO	42,746 Proz.	30,768 Proz.	39,899 Proz.
MgO	2,445 „	5,899 „	2,799 „
Fe_2O_3	0,546 „	1,385 „	0,617 „
CO_2	34,270 „	27,346 „	31,296 „
P_2O_5	3,458 „	6,775 „	4,621 „
Gesamtmenge . .	86,502 Proz.	74,381 Proz.	80,094 Proz.

Analog der Gesamtmenge verhalten sich also Calcium und die Kohlensäure, d. h. sie walten in der Wurzelasche vor und treten in der Stengelasche gegenüber der Blätterasche zurück.

Magnesia und die Phosphorsäure finden sich, wie oben das Kali, vorwiegend in der Stengelasche und gehen über die Blätter nach der Wurzel zurück.

Endlich sei noch darauf aufmerksam gemacht, dafs die Epheublätter verhältnismäfsig reich an reduktionsfähigem Zucker sind, der als Dextrose festgestellt werden darf.

Es waren in bei 100° getrockneten Blättern 1,17 Proz. gefunden worden.

Toxikologische Wirkung der Hederasäure Posselt's.

Schon Plinius erwähnte von der bekannten Epheupflanze, dafs der Genufs ihrer Früchte den Menschen verwirre, und Matthiolus gibt die Früchte als ein erprobtes Emenagogon an.

Einen Beweis von der toxikologischen Wirkung der Epheufrüchte liefern uns die wiederholt auch in neuerer Zeit wieder vorgekommenen Vergiftungsfälle.

So veranlafste der Genufs von Epheubeeren in Glasvenin den Tod eines Kindes, das die Beeren mitsamt den Samen gegessen hatte, während die anderen Kinder, die nur vom Fruchtfleisch genommen, ohne weitere Belästigung davonkamen. Schon danach scheint der giftig wirkende Körper in den Samen gesucht werden zu müssen.

Herr Prof. Penzoldt hatte die Freundlichkeit, sowohl das Glykosid der Epheublätter als auch den aus dem Samen gewonnenen und von Posselt als Hederasäure bezeichneten Körper auf ihre physiologische Wirkung zu untersuchen.

Er erhielt folgendes Resultat:

Am Kaltblüter.

Hederasäure: Einem Frosch 0,02 in Substanz unter die Haut gebracht, ruft in sechs Stunden keine Veränderung hervor; nach 24 Stunden ist das Tier bis auf einige träge Bewegungen völlig gelähmt. Nach 30 Stunden ist es bereits todt. Die Betrachtung der Stelle, wo die Substanz appliziert wurde, ergibt, dafs nur eine minimale Quantität resorbiert worden sein kann.

Glykosid: 0,02 in derselben Weise einem Frosch unter die Haut gebracht, störte in 30 Stunden das Befinden gar nicht.

Am Warmblüter.

Hederasäure: 0,3 in Emulsion per os einem Kaninchen von 1580 Gewicht. Nach 18 Stunden leichte Steifigkeit und Schwäche in den Hinterläufen. Sonst nichts zu bemerken. Es erholte sich in zwei Tagen ganz.

Glykosid: 0,7 etwa einem Kaninchen von 2200 Gewicht macht keine Veränderung.

Schlufsfolgerung.

Am Kaltblüter zeigt die Hederasäure offenbar schon in geringer Menge giftige, d. h. lähmende Wirkung. Das Glykosid dagegen nicht.

Am Warmblüter läfst die Hederasäure in der Dosis von 0,2 pro Kilogr. Kaninchen nur sehr geringe, das Glykosid in der Dosis von circa 0,3 pro Kilogr. keine giftige Wirkung erkennen.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Staatsapotheke zu Bern.

Zur Blausäurebestimmung in Chloralcyanhydrat (Chloralcyanhydrin).

Von Apotheker Dr. Schaerges, Assistent.

Die Mitteilung über Chloralcyanhydrat in der „Schweizerischen Wochenschrift für Pharmacie“ hat von Seite des Herrn E. Utescher in dem „Archiv für Pharmacie“ Band 26, S. 713, eine längere Mitteilung veranlafst, welche ich im Interesse des genannten Präparates dankend anerkenne.

Nachdem der Verfasser das allgemein Bekannte über die Verbindung in eingehender Weise rekapitulierte, wendet er sich zur quantitativen Blausäurebestimmung und erwähnt dabei die Kupferrhodanürbestimmung, welche einen Durchschnittsgehalt von 15,17 Proz. CNH in obigem Präparate ergeben hatte.

In Abwesenheit meines Kollegen Kaiser, mit dem ich gemeinschaftlich arbeitete und publizierte, übernehme ich nun die Aufgabe, zur Klärung auf einiges aufmerksam zu machen.

Wir hatten allerdings bei unseren Bestimmungen das Molekulargewicht von Chloralcyanhydrat zu 174,5 und das der Blausäure zu 27