

III. Ueber die chemischen Bestandtheile der Blätter von *Ampelopsis hederacea*;

von E. von Gorup-Besanez.

Die Blätter des wilden Weins, *Ampelopsis hederacea*, reagiren bekanntlich sehr stark sauer; über die Natur der diese saure Reaction bedingenden Stoffe weiß man jedoch sehr wenig. Wittstein *) giebt in einer vor vielen Jahren erschienenen Abhandlung Weinsäure als Bestandtheil der Blätter an, aber nicht, ob die gefundene Weinsäure die einzige vorhandene organische Säure, und ob sie als freie Säure in den Blättern enthalten war. Außerdem fand er in den grünen Blättern noch Gummi, eine durch Eisenchlorid sich grünende Substanz, und die allgemeinen, zum Theil wenig charakterisirenden Pflanzenbestandtheile.

Ich theile nachstehend in Kürze die Resultate einiger Versuche mit, welche ich mit den im Juni und den Anfangs September d. J. gesammelten grünen Blättern des wilden Weins angestellt habe, wobei ich bemerke, daß die im Juni gesammelten Blätter aus unserem botanischen Garten, die im September aber verarbeiteten aus dem Hofraume des chemischen Laboratoriums stammten.

Die im Juni gesammelten Blätter, zerquetscht, mit Wasser digerirt und endlich ausgepresst, gaben einen dunkelgefärbten Auszug, der sehr stark sauer reagirte. Zur Abscheidung der Albuminate rasch aufgekocht, dann noch mit etwas Eiweiß geklärt, gab er ein nun weingelbes Filtrat, welches sich beim Verdampfen im Wasserbade sehr bald wieder dunkler färbte, und zur Consistenz eines dünnen Syrups gebracht,

*) Buchn. Repert. f. Pharm. [2] **46**, 317.

nach einigem Stehen an einem kühlen Orte eine reichliche Krystallisation absetzte. Die abgeschiedenen Krystalle, zum Theil die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckend, zum Theil am Boden der Schale fest haftend, erwiesen sich als ein Gemenge von *saurem weinsaurem Kalium*, *neutralem weinsaurem Calcium* und etwas *Gyps*. Die Mengen des Weinstein und des weinsauren Kalks waren erhebliche. Die Mutterlauge von der Krystallisation mit Alkohol von 90 pC. vermischt schied einen Niederschlag ab, der aus einer weiteren Menge von *Weinstein*, *Gummi* und abermals etwas *Gyps* bestand. Da das Filtrat von diesem Niederschlage noch immer sehr stark sauer reagirte, so wurde zunächst der Alkohol durch Erwärmen im Wasserbade verjagt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, und mit Bleizucker gefällt. Der reichliche gelbliche flockige Niederschlag, nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zerlegt, gab ein stark saures Filtrat, in welchem aufser *Weinsäure*, constatirt durch die Eigenschaften, den Wassergehalt und die Moleculargewichtsbestimmung des Kalksalzes, eine weitere organische Säure nicht nachgewiesen werden konnte; namentlich wurden darin Aepfelsäure und Citronensäure vergeblich gesucht. Dagegen war in den Bleiniederschlag eine, Eisenchlorid schön grün färbende Substanz übergegangen, die ich damals nicht näher untersuchte; ich komme darauf zurück. Das Filtrat vom Bleizuckerniederschlage gab auf Zusatz von Bleiessig keinen weiteren Niederschlag; es wurde durch Schwefelwasserstoff entbleit und im Wasserbade concentrirt. Auch nach wochenlangem Stehen an einem kühlen Orte schied der dunkelgelbe Syrup nichts ab. Derselbe enthielt aber eine nicht unerhebliche Menge von *Zucker*, der alkalische Kupferlösungen schon bei gelindem Erwärmen unter reichlicher Abscheidung von Kupferoxydulhydrat reducirte, die Böttger'sche Zuckerprobe sehr rein gab und mit Hefe versetzt sofort in eine regelmässige Gährung gerieth. Seine Lösung

erwies sich aber optisch-inactiv, war demnach wohl ein Gemenge von Levulose und Dextrose.

Aufser den allgemeinen Pflanzenbestandtheilen wurden daher in den im Juni gesammelten Blättern reichliche Mengen von Weinstein, weinsaurem Kalk, freier Weinsäure, Gummi, eine mit Eisenchlorid sich grünende, nicht näher untersuchte Substanz und nicht unbeträchtliche Mengen von direct gährungsfähigem Zucker nachgewiesen. Außerdem liefs sich die Gegenwart einer geringen Menge von Gyps im wässerigen Auszuge der Blätter constatiren. Die quantitative Analyse der Asche der Blätter ergab bei der directen Bestimmung sämtlicher Bestandtheile 99,40 pC. für 100, und nach Abzug von 15,09 pC. Kohle und Sand und von 12,76 pC. Kohlensäure nachstehende, auf 100 Th. berechnete Werthe :

Kali	24,62
Natron	1,74
Chlornatrium	2,03
Kalk	34,37
Magnesia	8,36
Phosphorsaures Eisenoxyd .	7,99
Phosphorsäure	5,84
Schwefelsäure	4,59
Kieselerde	10,46
	100,00

Die Untersuchung der Anfangs September gesammelten Blätter lieferte etwas abweichende Resultate. Auch hier wurde ein stark sauer reagirender, aber schon von vornherein viel dunkler gefärbter wässriger Auszug erhalten, der nach Abscheidung der Albuminate und eines Theiles des Farbstoffs zur Syrupconsistenz gebracht eine ziemlich reichliche Krystallisation lieferte, die aber diesmal nur aus *weinsaurem Kalk* bestand. Saures weinsaures Kalium enthielt dieselbe nicht, und konnte auch durch Fällen der Mutterlauge mit Alkohol dieses Salz nicht erhalten werden. Die Fällung mit Alkohol lieferte gallertige, pectinartige Niederschläge, welche völlig

amorphe, getrocknet bräunliche, hornartig harte Massen darstellten. Der Bleizuckerniederschlag, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, gab eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, die mit Kalkmilch neutralisirt zuerst eine rein grüne, dann grünbraune, endlich rein braune Färbung annahm, welche noch dunkler wurde, als das Filtrat vom Chlorcalciumniederschlage verdunstet wurde. So aber verhalten sich gegen Kalkmilch Lösungen von *Brenzcatechin* (Oxyphensäure). In der That gelang es mir, aus dem Filtrat vom Chlorcalciumniederschlage einen Körper zu isoliren, der nach seinem Verhalten kaum etwas Anderes sein konnte, wie Brenzcatechin. Derselbe war in Wasser, Alkohol und Aether löslich, liefs sich seinen Lösungen durch Aether entziehen; seine wässerige Lösung wurde durch Bleizucker gefällt, reducirte Kupfer- und Silberlösungen schon bei gelindem Erwärmen, gab mit oxydhaltiger Eisenvitriollösung eine olivengrüne und mit Eisenchlorid eine schöne smaragdgrüne Färbung, die sich auf Zusatz eines Tropfens einer verdünnten Lösung von Natriumbicarbonat in ein reines Violett verwandelte. Ein Tropfen der wässerigen Lösung endlich auf dem Objectträger verdunstet, schied wohl ausgebildete mikroskopische Krystalle von dem Habitus der Brenzcatechinkrystalle aus. Leider war die aus etwa 2½ bis 3 Kilo der Blätter erhaltene Menge des Körpers zu gering, um weitere Versuche, so namentlich einen Sublimationsversuch damit anstellen zu können; doch dürften die angegebenen scharf stimmenden Reactionen genügen, um das Vorhandensein von etwas *Brenzcatechin* in den Blättern des wilden Weins aufser Zweifel zu setzen.

Der Chlorcalciumniederschlag enthielt etwas *Weinsäure*, aber keine Oxalsäure, aufserdem abermals amorphe organische Substanz. Als das Filtrat davon zur Ausscheidung etwa vorhandenen äpfelsauren Kalks mit dem mehrfachen Volumen von Alkohol vermischt wurde, fiel abermals eine gallertige Masse

heraus, in welcher Aepfelsäure nicht nachgewiesen werden konnte. Als diese Masse auf dem Filter noch feucht mit Wasser behandelt wurde, schieden sich aus der ablaufenden Flüssigkeit nach einiger Zeit nadelförmig; sternförmig gruppirte, stark glänzende Krystalle eines Kalksalzes aus, welches durch sein allgemeines Verhalten sich von weinsaurem, citronensaurem und äpfelsaurem Kalk wesentlich verschieden erwies. Leider war die Menge des reinen Salzes (2 Decigram.) zu gering, um viele Versuche damit anstellen zu können, allein die Krystallwasser- und die Moleculargewichtsbestimmung, zu welchen die gegebene Menge hinreichte, lassen nicht bezweifeln, daß dasselbe nichts Anderes war, als *glycol-saurer Kalk*. Das Salz verlor bis auf 120° erhitzt bereits alles Wasser, blähte sich auf 160 und auf 180° erhitzt auf, ohne sich zu schwärzen, bräunte sich aber dann, wurde schwammig und hinterließ sehr lockeren kohlensauren Kalk. Es gab 27,03 pC. Krystallwasser und 21,96 pC. Kalk. Diese Zahlen stimmen zwar nicht für das Kalksalz mit 3 Aeq. Wasser, gut aber mit $\text{C}_2\text{H}_3\text{CaO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (ber. CaO 21,37 pC., Wasser 27,47 pC.), einem Salze, welches Erlenmeyer *) aus dem Saft unreifer Weintrauben gewann, und dessen Krystallwassergehalt ihn anfänglich ebenfalls an der Natur seiner Säure irre werden liefs **).

Endlich wurde auch in den Anfangs September gesammelten Blättern eine erhebliche Menge gährungsfähigen Zuckers

*) Heidelb. Jahrb. 1866, 257.

**) Nachträglich kamen mir die Mittheilungen von Herrn Eghis in Nr. 11 der Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Gesicht, denen zufolge auch er für das lufttrockene, dann bei 110° getrocknete Salz einen 2 Moleculen entsprechenden Wassergehalt fand. Ueber Schwefelsäure getrocknet verliere dasselbe bereits $\frac{1}{2}$ Molecul Wasser und liefere dann bei 110° getrocknet noch $1\frac{1}{2}$ Molecul Wasser.

nachgewiesen, dessen Lösung aber dießmal laevogyr war, und der sich demnach als Invertzucker, oder richtiger wohl als ein Gemenge von *Levulose* und *Dextrose* mit Vorwiegen der ersteren charakterisirte.

Die quantitative Analyse der Asche ergab bei der directen Bestimmung sämmtlicher Bestandtheile 99,65 für 100, und nach Abzug von 5,98 pC. Kohle und Sand und von 20,15 pC. Kohlensäure nachstehende, auf 100 Gewichtstheile berechnete Werthe :

Kali	31,41
Natron	0,31
Chlornatrium	4,97
Kalk	42,06
Magnesia	4,02
Phosphorsaures Eisenoxyd .	4,39
Phosphorsäure	4,49
Schwefelsäure	3,22
Kieselerde	5,13
	100,00

Die vorstehende Untersuchung, zunächst nur zur Erledigung einer Frage unternommen und erst im Verlaufe weiter ausgedehnt, als ursprünglich beabsichtigt war, mußte wegen der für eine erschöpfende Analyse unzureichenden Menge des in Arbeit genommenen Materials eine fragmentarische bleiben. Die gewonnenen Resultate lassen aber eine Wiederaufnahme derselben voraussichtlich lohnend erscheinen, und ich behalte mir eine solche auf die nächste Vegetationsperiode vor. Jedenfalls geht aus meinen Versuchen so viel mit Sicherheit hervor, daß der systematischen Verwandtschaft von *Ampelopsis hederacea* und *Vitis vinifera* eine physiologische parallel geht, die sich in einer großen Uebereinstimmung der chemischen Bestandtheile beider Pflanzen ausspricht. So finden wir Weinsäure, Weinstein, weinsauen Kalk, Gummi und Zucker in beiden Pflanzen vertreten, dann aber, was noch bemerkens-

werther, so wie im Saft der Traube, so in den Blättern von *Ampelopsis hederacea* Glycolsäure, die in ersterem von Erlenmeyer *) zuerst nachgewiesen wurde und jedenfalls mit der von mir gefundenen identisch war; denn wir beobachteten beide die gleiche Anomalie bezüglich des Krystallwassergehaltes. Bis jetzt sind *Vitis vinifera* und *Ampelopsis hederacea* die einzigen Pflanzen, in welchen Glycolsäure nachgewiesen wurde. Auch die Aschenanalysen ergaben eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung; so wie in der Asche der Rebe **), so wiegen auch in der Asche von *Ampelopsis* Kali und Kalk über die sonstigen Bestandtheile bedeutend vor, und sind beide Aschen ziemlich arm an Phosphorsäure.

Eine besondere Erwähnung verdient noch das Vorkommen des Brenzcatechins in den Blättern von *Ampelopsis hederacea*. Meines Wissens ist dieser Körper nämlich noch niemals in einer lebenden Pflanze nachgewiesen. Eisfeldt ***) hat ihn zwar im *malabrischen Kino* aufgefunden; da aber die Gewinnung dieser Drogue keinesfalls völlig aufgeklärt ist, so war durch den Nachweis desselben in der genannten Drogue sein Vorkommen in der lebenden Stammpflanze (*Pterocarpus marsupium*) keineswegs dargethan. Eisfeldt selbst hat, da er Brenzcatechin im *Buteakino* nicht auffinden konnte, die Vermuthung ausgesprochen, dafs bei der Bereitung des *Kino malabricum* eine hohe Temperatur angewendet werde, demnach aus seiner Beobachtung nicht auf das Vorkommen des Brenzcatechins in der lebenden Pflanze, sondern vielmehr auf seine Bildung durch Hitze geschlossen.

*) a. a. O.

**) Vgl. Wolff, die chem. Forsch. auf dem Gebiete der Agricult. u. Pflanzenphysiol. S. 322.

***) Diese Annalen 92, 101.

Heute, wo wir durch Hoppe-Seyler *) wissen, daß Brenzcatechin sich aus Kohlehydraten durch Erhitzen mit Wasser unter starkem Druck ebensowohl, wie durch Behandlung mit Alkalien bilden kann, dürfte die Auffindung desselben in einer lebenden Pflanze nicht ohne physiologisches Interesse sein.

IV. Ueber die Ozonreactionen der Luft in der Nähe von Gradirhäusern; von *Demselden*.

Während eines Aufenthaltes in *Kissingen* im Spätsommer vorigen Jahres hörte ich, daß dortselbst auf Veranlassung des Herrn Dr. Lender von Berlin ozonometrische Beobachtungen an den verschiedensten Lagen im Gange wären, die unter Anderem ergeben hätten, daß die Luft in unmittelbarer Nähe der Gradirhäuser der dortigen Saline eine ozonreichere sei. Obgleich ich in Erfahrung brachte, daß sich diese Angaben lediglich auf vergleichende Versuche mit den Schönbein'schen ozonometrischen Papieren (Jodkaliumstärkepapiere) stützten, so interessirten sie mich doch nicht wenig. Jedermann, der einmal in der Nähe von Gradirhäusern verweilte, kennt den eigenthümlichen erfrischenden Geruch, der sich, namentlich bei hinreichend bewegter Luft, in ihrer Nähe wahrnehmen läßt, ein Geruch, der häufig, und wie ich glaube nicht mit Unrecht, mit jenem der Seeluft verglichen wird. Was man gewöhnlich als Grund dieses Geruches angiebt, hält jedoch vor chemischer Prüfung nicht Stand. So sollen die verstäubenden Salztheilchen Ursache desselben sein; allein die Soole

*) Med.-chem. Untersuch. H. 4, S. 586.