



Chemisches über die Samen

von

Xanthium strumarium.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades

eines

Doctors der Medicin

verfasst und mit Genehmigung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität

zu Dorpat

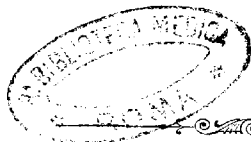
zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Arthur Zander.

Ordentliche Opponenten:

Prof. Dr. B. Koerber. — Prof. Dr. A. Vogel. — Prof. Dr. G. Dragendorff.



Dorpat.

Druck von Schnakenburg's litho- und typographischer Anstalt.

1881.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.

Dorpat, den 26. Januar 1881.

Prodecan: F. A. Hoffmann.

No. 21.

(L. S.)

Es ist mir Pflicht und Bedürfniss, bevor ich von meiner Arbeit berichte, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Dragendorff, den herzlichsten Dank auszusprechen für die fast beständige Anleitung und Aufsicht, die er mir in liebenswürdigster Weise zu Theil werden liess. und die allein mir die Bearbeitung dieses einem Mediciner recht fremden Vorwurfes ermöglichten.

Zur feierlichen
DOCTOR - PROMOTION

des Herrn

Arthur Zander,

welche

Donnerstag, den 5. Februar 1881, Mittags um 12 Uhr,

im grossen Hörsale der Kaiserlichen Universität

stattfinden wird,

laden ergebenst ein

Decan u. Mitglieder

der medicinischen Facultät.

Dorpat,
im Februar 1881.

Als ich an die Untersuchung der Samen von *Xanthium strumarium* herantrat, geschah es wesentlich mit der Absicht, sie toxico-chemisch zu prüfen. — Der damals noch in Dorpat weilende Herr Mag. Edwin Johanson hatte im Herbste des Jahres 1879 von einem Bekannten, Herrn Apotheker Heimberger in Ssaratow, eine Probe Samen, als wahrscheinlich der obengenannten Pflanze angehörig, zur Bestimmung erhalten, begleitet von einem Schreiben, dessen Benutzung er mir freundlichst gestattete, und aus welchem ich die bezüglichen Stellen wörtlich (um dem Vorwurfe falscher Auslegung zu entgehen) mittheile ¹⁾. — Später

1) Im vorigen Jahre kamen hier grosse Vergiftungen mit den Samen einer Pflanze und dem fetten Oele derselben vor; meiner Bestimmung nach muss es *Xanthium strumarium* sein. — Da diese Pflanze in einzelnen Gegenden hier in Unmassen vorkommt, so haben einige Bauern dieselbe zu verwerthen gesucht, und es ist ihnen gelungen, fettes Oel aus den Samen zu pressen, das sie zu Speisen verwandten und verkauften. — Alle, die vom Oele und den Samen selbst genossen, sind ernstlich erkrankt, sehr viele Kinder sogar gestorben. — In Folge dessen ist eine gerichtliche Untersuchung eingeleitet, und dem

traf dann eine grössere Partie der Samen ein, und mit ihr begann ich die Untersuchung, in der Erwartung, einen giftigen Stoff zu finden. — Auf meine Bitte hin erhielt ich im Laufe der Arbeit durch Herrn Heimberger die Kopie von Sectionsprotocoll und Gutachten über zwei der in der Balaschew'schen Gegend vorgekommenen muthmasslichen Vergiftungsfälle mit jenen Samen, — wofür ich ihm noch ganz besonderen Dank weiss. Wie er mir schrieb, sollten in jener Gegend Tausende von Pud der Samen konfiscirt sein. — Da ich mich nicht für befugt halte, diese Schriftstücke ganz zu veröffentlichen, das Ergebniss sich übrigens auch kurz zusammenfassen lässt, so berichte ich darüber in wenig Worten. — Vier Todesfälle haben vorgelegen; einer isolirt, drei aus einer Familie; geöffnet wurde die erste Leiche und von den drei andern die eines zwölfjährigen Mädchens, das nicht erbrochen hatte, wo man also hoffte, im Magen ein corpus delicti zu finden. — In allen vier

Experten der Medicinalverwaltung die Samen, das Oel, wie auch das Erbrochene und der Mageninhalt der Verstorbenen zur Untersuchung überreicht worden; von demselben konnte aber kein Gift gefunden werden. — Daher hatte sich der Medicinalinspektor mit der Bitte an mich gewandt, an Thieren Versuche anzustellen; ich habe Katzen und jungen Hunden von den Samen, wie auch von dem Oele eingegeben; beide blieben aber ohne Wirkung; während einer von meinen Arbeitern cca 10 Samen aufass, darauf nach cca 1 Stunde Erbrechen und Schwindel bekam; seine Pupillen erweiterten sich dabei ganz bedeutend.

Fällen: erweiterte Pupillen; in den beiden secirten: allgemeine grosse Blutfülle im Hirn und dessen Häuten; Schaum in der Luftröhre; Lungen überall, auch in den hinteren Abschnitten, mit schaumig-blutiger Flüssigkeit gefüllt; — im Herzbeutel etwas Flüssigkeit, einmal gelblich, einmal blutig; linkes Herz leer; rechtes Herz einmal mit dunklem, flüssigem, schaumigem Blute und kleinem Gerinnsel, einmal mit wenig flüssigem Blute, etwas lockerem, etwas festem Gerinnsel. — Milz einmal etwas, einmal um das Doppelte vergrössert, hier sehr mürbe; Nieren blutreich; Leber fest, einmal blutreich, einmal blutarm, hellchocoladefarben; Magenschleimhaut im ersten Falle in der Blindsackhälfte blass, in der Pfortnerhälfte roth mit Blutpunkten, — während bei dem Mädchen, das nicht erbrochen hatte, ein Brei aus halb verdauten gesalzenen Gurken darin gefunden wurde. — Im ersten Falle sind ausgebreitete Todtenflecke am Rücken, den Innenflächen der Hand und den Fingerspitzen verzeichnet,²⁾ sowie Weichheit und Trübung der Hornhaut. — Das Gutachten lautet für alle vier Fälle auf Tod durch ein narkotisches Gift, (z. B. Stechapfel, Bilsenkraut) das in den Klettensamen enthalten sein müsse. — Es stützt sich

2) es ist aber keine Bemerkung darüber vorhanden, wie alt die Leichen gewesen sind.

VIII

dabei auf den Sectionsbefund und die Krankheitssymptome, die mit denjenigen stimmten, welche bei am Leben gebliebenen Personen — die aber alle von den „Klettensamen“ genossen — beobachtet wurden.

A. Einige qualitative Versuche.

Prüfung auf Alcaloïde.

Es lag nahe, zunächst auf ein Alcaloid als Träger einer giftigen Wirkung zu fahnden. — Zu dem Behufe wurden 100,0 (nicht entfetteter) Samen mit der zehnfachen Menge schwach schwefelsäurehaltigen Wassers ausgezogen, der Auszug durchgeseiht, filtrirt, auf etwa den sechsten Volumtheil eingedampft, mit drei Volumtheilen Alkohol gefällt, filtrirt, der Alkohol abdestillirt.

Die so erhaltene klare Lösung wurde erst saurer, dann ammoniakalisch mit Petroleumaether, Benzin, Chloroform ausgeschüttelt; die Verdunstungsrückstände — überall gering, zum Theil nur Spuren darstellend — wurden mit concentrirter Schwefelsäure, Fröhde's Reagens, Jod-Jodkalium und Kalium-Quecksilberjodid geprüft. — Reactionen gaben nur:

1. Amorpher ziemlich farbloser Rückstand, aus saurer Lösung durch Benzin erhalten:
 - a. mit concentrirter Schwefelsäure gelbbraun, allmählich mit röthlichem Schimmer,
 - b. mit Fröhde's Reagens dunkelbraun, dann grünbraun, — und
2. Amorpher gelblicher Rückstand, aus saurer Lösung durch Chloroform erhalten:
 - a. mit concentrirter Schwefelsäure grünlich-rostbraun, allmählich schmutzig-violett,
 - b. mit Fröhde's Reagens dunkel-schmutzige Verfärbung,

Der ausgeschüttelte Samenauszug gab Niederschläge mit Goldchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Jod-Jodkalium, Kaliumbichromat, Quecksilberchlorid, Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure; mit concentrirter Schwefelsäure keine Veränderung. — Diese Reactionen gehören einer später gefundenen stickstofflosen Substanz an.

Fett und Harz.

Die Samen enthielten ¹⁾ fast 41% in Petroleumäther und Aether lösliche Substanz, davon in Aeth. Petrol. lösliches Fett 38,6%. — Das Oel war von dunkelgelber Farbe und, namentlich das durch Aether ausgezogene, von ranzigem Geruche. — Zum Vergleiche mit dem Xanthium-fette wurden zwei (beliebige) Fette aus oelreichen Samen herbeigezogen, — Mandeloel (aus der Apotheke) und Sonnenblumenoel (durch Petroleumäther extrahirt). — Das Mandeloel war das hellste und leichtflüssigste.

Da es denkbar war, dass das Oel vielleicht durch schnelles Verderben schädlich wirken könnte, so wurde eine kleine Versuchsreihe angestellt, um die Schnelligkeit der Verharzung annähernd kennen zu lernen. — Gewogene Mengen von Oel aus Mandeln, aus Sonnenblumensamen, aus Xanthiumsamen durch Petroleumäther, eine andere Portion durch Aether ausgezogen, — wurden in flachen Glasschalen unter denselben Bedingungen im geheizten Zimmer aufgestellt und längere Zeit hindurch täglich gewogen.

Mandeloel (3,2 grmm.) nahm in 8 Wochen nur um 0,5% an Gewicht zu; die täglichen Gewichtszunahmen blieben sich während dieser Zeit ziemlich gleich, betragen nie über 0,0009.

Sonnenblumenoel (1,16 grmm.) nahm binnen 8 Wochen auch nur um 0,9% an Gewicht zu: die nicht wesentlich verschiedenen Gewichtszunahmen betragen täglich nicht mehr, als 0,0011.

1) Diese und spätere Zahlenangaben sind grösstentheils den Ergebnissen der auf S. 29 folgenden quantitativen Analyse entnommen.

Xanthiumoel durch Aether ausgezogen (0,78 grmm.) nahm in 4 Wochen um 5,77% an Gewicht zu. Die Verharzung setzte sehr stark ein (einige Tage lang abwechselnd 0,0050 und 0,0027 durchschnittlicher Zuwachs) blieb kurze Zeit auf gleicher Höhe und nahm ziemlich schnell ab. Nach Ablauf der 4 Wochen wurde die Verharzung als beendet angesehen, da 6 Tage lang nicht die kleinste Gewichtsvermehrung erfolgte. Es war damals ein farbloses, mattes, bröcklich aussehendes Harz von starkem, unangenehmem Geruche entstanden.

Xanthiumoel, durch Petroleumäther ausgezogen, wurde den täglichen Wägungen erst unterworfen, nachdem es bereits 2 Wochen lang in flacher Glasschale im Zimmer gestanden hatte (4,4 grmm.). Die Verharzung schien jedoch eben erst begonnen zu haben, da die ersten Gewichtszunahmen nur 0,0002 und 0,0004 betragen, vielleicht, indem noch nicht aller Petroleumäther sich verflüchtigt hatte, da die Erfahrung lehrt, dass schon geringe Mengen desselben die Verharzung hintanhaltend. Die Gewichtszunahmen stiegen ziemlich schnell, bis auf 0,010 — einmal selbst 0,0238 — am Tage, nahmen dann noch schneller ab, und betragen in den letzten Tagen 0,0009 und 0,0031. Nach Ablauf von 8 Wochen seit Beginn der Wägung hatte das Oel um 7,88% an Gewicht zugenommen; dabei war auf der Oberfläche eine dicke zähe, runzlige, farblose, klare Haut entstanden, während darunter ein fast farbloses noch ziemlich flüssiges Oel vorhanden war. Jedenfalls verharzt das Oel der Xanthiumsamens schnell.

Im Hinblick darauf, dass rasch verharzende Fette mit konzentrierter Schwefelsäure sich gewöhnlich stark erhitzen und dunkel färben, wurde dieses Verhalten geprüft. Je 1 ccm. der Oele, mit je 1 ccm. konzentrierter Schwefelsäure 2 Minuten lang zusammengeführt, gab:

bei Xanthium)	Temper.-Erhöh. v. 17° auf 20° C, unter schw.-brauner Farb.,
„ Helianthus	„	„ — „ 27° „ „ dunkelbrauner „
„ Amygdal.	„	keine —, wurde auch kaum dunkler.

1) Durch Petroleum ausgezogenes Oel.

Der oben erwähnte Satz hat also keine allgemeine Geltung; nach dem langsamen Verharzen des Sonnenblumenoeles hätte man erwarten sollen, dass es mit Schwefelsäure sich wenig erhitzen und färben würde, als das der Xanthiumsamens.

Mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure färbte sich das Xanthiumoel (aus dem wässerigen Absude abgeschöpftes) dunkelrostbraun; mit rauchender Salpetersäure vorübergehend düster roth, dann rostbraun; mit Kaliumbichromat und concentrirter Schwefelsäure schön blaugrün (Mandeloel gab diese Reaction viel schwächer und matter); mit Zinnchlorid, concentrirter Salpetersäure, Quecksilbernitrat, gesättigter Chlorkalklösung, zweiprocentiger Salzsäure und Zucker veränderte es sich nicht. (Das hier verwendete Oel enthielt schon zahlreiche harzige Flocken.)

Glycosidartiger Körper.

Zur Darstellung, Reinigung und Untersuchung dieses Körpers war die meiste Zeit verwandt worden; dennoch sind die Resultate wenig präcis und sehr lückenhaft.

Durch Vorversuche war erkannt worden, dass durch essigsaures Blei eine Substanz gefällt wurde, die nach erfolgter Wiederauflösung der Flüssigkeit folgende Reactionen verliet:

- | | | |
|--|-----------------------------------|------------|
| mit Natronlauge . . . | dunkelgelbe Färbung, | |
| „ Eisenoxyduloxydlösung | dunkelgrüner Niederschlag, | |
| „ Eisenchlorid . . . | dunkelgrüner | „ |
| „ Kupferacetat . . . | grünblauer | „ der sich |
| in Kali mit dunkelgelber Farbe wieder löste, | | |
| mit Bleiacetat . . . | citronengelber Niederschlag, | |
| „ Silbersalpeter . . . | beim Erhitzen schwache Reduction, | |
| „ Silbersalpeter u. Ammoniak | sofort sehr starke Reduction, | |
| „ Zinnchlorür. . . . | Niederschlag, | |
| „ Tartar. stibiat. . . . | } kein Niederschlag. | |
| „ Gerbsäure | | |
| „ Leimlösung. . . . | | |

mit alkalischer Kupferoxydlösung, aber erst nach Kochen mit Säure, starke Reduction von Oxydul.

Ferner war durch Vorversuche gefunden, dass die Substanz in Alkohol und Aether löslich sei, sowie dass sie sich besonders in concentrirter Lösung schon bei mässiger Wärme unter Auftreten eines baldriansäureähnlichen Geruches zersetze. Darnach geschah die Darstellung folgendermassen:

Die zerstoßenen Samen ¹⁾ wurden zwei Mal je mit dem sieben- bis zehnfachen Volumen destillirten Wassers ausgekocht, heiss durchgeseiht, filtrirt. Der so erhaltenen graubräunlichen, trüben Flüssigkeit wurde nun so lange von einer zehncprocentigen Lösung von neutralem Bleiacetat zugesetzt, bis statt des zunächst sich bildenden schmutzig- weislichen Niederschlages (Phosphorsäure, organische Säuren, Eiweiss) ein gelbliches Praecipitat erhalten wurde, welches auch mit Kali eine stärkere Gelbfärbung gab. Die ersten Niederschläge wurden verworfen, und nun die meist ziemlich klare, bräunliche Flüssigkeit vollständig mit Plumb. acet. ausgefällt. Es entstand dann ein sehr reichlicher, schön citronengelber Niederschlag, der sich beim Abfiltriren an der Luft satt ockergelb färbte. Wieder in Wasser suspendirt und entbleit, gab er eine goldgelbe Lösung, die bei dem folgenden Eindampfen eine braungelbe Farbe annahm. Sobald, als charakteristisches Zeichen für beginnende Zersetzung der zuckerliefernden Substanz, ein stärkerer Baldriansäuregeruch auftrat, wurde mit dem Einengen aufgehört, eiweiss- und schleimartige Substanz mit dem vier- bis fünffachen Volumen Alcoh. absol. ausgefällt. Nach dem Filtriren und Abdestilliren des grössten Theiles des Alkohol wurde dann der bei der Zersetzung entstandene Zucker mit Aether niedergeschlagen; in der Aether-Alkohollösung war nur der zuckergebende Körper enthalten.

1) Dieselben waren nicht entfettet; in Zukunft sollten die Samen zunächst stets mit Petroleumaether entfettet werden, in welchem der zuckergebende Körper unlöslich ist.

In derselben Weise wurde die mit Plumb. acet. völlig ausgefällte Flüssigkeit, unter Anwendung von basischem Bleiacetate behandelt. Während bei der Fällung mit neutralem Bleiacetate sehr grosse Mengen von Bleilösung nöthig waren, z. B. für einen Auszug aus 3 kgr. Samen 500 cem. Plumb. acet. (1:10 aq.) zur ersten, 1450 cem. zur zweiten (vollständigen) Fällung, genügten zur totalen Fällung mit basischem Acetate bei denselben 3 kgr. Samen etwa 50 cem. Plumb. acet. bas. (1:10 aq.), deren Wirkung allerdings durch Zusatz von soviel Kalilauge verstärkt wurde, dass stark alcalische Reaction eintrat; es erklärt sich dieses aus einem von der ersten Fällung her in Lösung gebliebenen Ueberschusse an Blei. Die überhaupt durch Blei fällbaren stickstoffhaltigen Substanzen wurden nahezu vollständig durch neutrales Acetat niedergeschlagen.

In Betracht kommen hier wesentlich nur die Aether-Alkoholflüssigkeiten, welche die grosse Menge des zuckergebenden Körpers enthielten; ein kleiner Theil des letzteren ging freilich immer in den Aetherniederschlag über und verunreinigte den Zucker. Von den erstgenannten Lösungen wurde jetzt zunächst der grösste Theil des Aether-Alkohol abdestillirt, dann auf dem Wasserbade bis zum Auftreten von Baldriansäuregeruch eingedampft, endlich die einzelnen Portionen getrennt auf flachen Glasschalen theils über Schwefelsäure (zum Theil mit Luftverdünnung) theils über Kalk getrocknet. Wasserfreie Substanz liess sich so freilich nicht erhalten.

Die nach Ausfällung mit neutralem und mit basischem Bleiacetate zurückbleibende Flüssigkeit wurde gar nicht weiter untersucht, da sie keine Spur von Gelbfärbung mit Kalilauge zeigte.

Wenn ich nun von den Eigenschaften der zuckerbildenden Substanz berichten soll, so muss ich zuvor nochmals ihre grosse Zersetzlichkeit in gelöstem Zustande und schon bei gelinder Wärme betonen. Auch langdauernde Einwirkung der Hitze war nicht zu vermeiden, z. B. beim Abdestilliren von 8--10 Liter

Alkohol, ferner beim Verjagen des Schwefelwasserstoffes nach der Entbleiung, beim Auskochen der Samen. Der Reindarstellung als hinderlich erwies sich auch die Leichtigkeit, mit welcher die zuckerbildende Substanz — aber offenbar auch ein Theil ihrer ersten Zersetzungsprodukte — in die indifferenten gewöhnlich zum Auflösen benutzten Flüssigkeiten überging.

Die Reinheit der Substanz — welche ich vorläufig der Kürze halber Xanthostrumarin nenne — wurde bemessen nach: der Farbe, der Stärke des Baldriansäuregeruches, der Reaction mit Kalilauge, der Reaction auf Zucker; je heller die erste, je schwächer der zweite, je ausgesprochener die dritte, je geringer die Zuckerreaction vor, je stärker nach Inversion mit Säure, — für desto reiner wurde die Substanz erachtet.

Die Portion, welche wohl die reinste sein dürfte, war durch neutrales Bleiacetat gefällt, und aus dem aus der Aether-Alkohollösung erhaltenen Verdunstungsrückstände durch Ausziehen mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen; der Aether war über Schwefelsäure bei Luftverdünnung und Zimmertemperatur verdunstet. Diese Substanz hatte nur sehr geringen Baldriansäuregeruch, war völlig amorph, matt, (ohne Glanz) von ziemlich heller gelber Farbe, gab starke Braungelbfärbung mit Kalilauge und erst nach dem Kochen mit Säure starke Zuckerreaction. — Krystalle zu erhalten, welche diese Reactionen gegeben hätten, ist überhaupt nicht gelungen.

Das Xanthostrumarin ist stickstofffrei und von neutraler Reaction; es ist unlöslich in Petroleumäther, löslich in Wasser, Brennspiritus, absolutem Alkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Aether, Benzin, Chloroform; am wenigsten, aber auch noch ziemlich leicht, in Benzin und Chloroform; besonders leicht in Methylalkohol. Es giebt in sehr prägnanter Weise die auf S. 12 genannten Reactionen; dazu noch folgende: es löst sich in concentrirter Salpetersäure mit braungelber Farbe; in concentrirter Schwefelsäure mit braungelber Farbe und auf Zusatz von Ammoniak bildet sich ein dunkler Niederschlag; es giebt mit

Zinnchlorid einen hellgelben Niederschlag; mit Plathinchlorid rothgelben Niederschlag; mit Goldchlorid einen braunen; mit Quecksilberchlorid einen hellen, schmutzigen; mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen starken weisslichen; mit Kalium-Quecksilberjodid einen schmutzig bräunlichgelben; mit Jod-Jodkalium einen dunkelgelbbraunen; mit Kalium-Wismuthjodid einen sehr starken orangerothern; mit Phosphorwolframsäure einen hellen, schmutzigen; mit Pikrinsäure einen starken gelben; mit Zinkacetat einen citronengelben; mit Fröhde's Reagens röthlich-rothbraune, schnell dunkel werdende Färbung; es wird mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure allmählig violettroth (sehr beständig); mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure hellgrün; mit dichromsaurem Kali und Schwefelsäure unrein grün; mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure rothbraun; mit Eisenchlorid und Schwefelsäure erst gelb, dann schön karmoisinroth; mit unterchlorigsaurem Natron und Schwefelsäure ganz ähnlich. Mit Chlorwasser und Ammoniak entstand nur die durch letzteres erzeugte Gelbfärbung.

Ueber einige der Reactionen wäre noch Weiteres zu sagen. Die Färbung mit Alkalien war in concentrirter Lösung des Xanthostrumarin eine dunkelbraungelbe, aber auch noch in sehr verdünnten Lösungen, (wenn sie nicht anderweitig gefärbt waren), deutlich gelb. Gelbfärbung trat auch schon bei schwacher Alcalescenz, z. B. durch schwach alkalische Salze hervorgerufen, sehr bemerkbar ein. Mit sehr wenig Ammoniak entstand eine grasgrüne Färbung (s. später). Denjenigen Lösungsflüssigkeiten, welche sich nicht leicht mit Wasser mischen (z. B. Aether) wurde das Xanthostrumarin durch wässrige Lösung von Kali entzogen; auf Zusatz von Säure verschwand die Gelbfärbung sofort, die Substanz liess sich wieder, durch Aether z. B., ausschütteln. Die Alcalescenz bedingt sonach wohl das Entstehen eines neuen Körpers, der nach Tilgung der Alcalescenz in den früheren zurückverwandelt wird, wobei jedoch ein Theil so zersetzt zu werden scheint, dass die Zersetzungsprodukte keine Kalireaction

mehr geben; letztere war in der nach Zusatz von Alkali wieder sauer gemachten Lösung stets schwächer, als beim ersten Zufügen von Kali. Der Unterschied in der Stärke der Gelbfärbung war ferner viel geringer, wenn statt des freien Kali oder Ammoniak z. B. kohlensaures Ammoniak genommen wurde; offenbar wird durch das letztere weniger Substanz gelb gefärbt, also auch weniger zersetzt, daher nach dem Neutralisiren mit Säure die Kalireaction nicht wesentlich schwächer erscheint. In Amylalkohol gelöst (unrein) gab die Substanz nach Zusatz von Kalilauge beim Erwärmen eine eigenthümliche rothe Farbe.

Wichtig und interessant ist die Eigenschaft des Xanthostrumarin, unter gewissen Umständen Zucker zu bilden. Die Zuckerbildung erfolgt ziemlich rasch nach Kochen mit verdünnter Säure (Salzsäure, Schwefelsäure), und der nach Erhitzen mit alkalischer Kupferoxydlösung entstehende Niederschlag von Oxydul scheint recht bedeutend. Genaueres kann ich über die Menge Zucker, die aus einer gewissen Menge Xanthostrumarin entsteht, nicht angeben, weil bei der Zersetzlichkeit des letzteren keine annähernd reine und wasserfreie Substanz zu erhalten war. Dass der Zucker nicht etwa präformirt ist und nur als Verunreinigung dem Xanthostrumarin anhaftet, geht schon daraus hervor, dass die Substanzen, welche die Reaction sehr stark gaben, aus Aetherlösungen stammten. Die Spaltung geschieht auch beim Kochen mit Alkalien oder alkalischer Kupferlösung, aber sehr viel langsamer, und wie es scheint, auch nicht so vollständig. Diese Versuche sind unzählige Male wiederholt worden, gaben aber immer wesentlich dieselben Resultate.

Nur eine etwas abweichende Erscheinung wurde mehrfach beobachtet, aber nicht bei der reineren Substanz. Wurde die heller oder dunkler braungelbe Wasserlösung nach der Inversion mit sehr wenig alkalischer Kupferoxydlösung gekocht, so entstand zunächst eine leichte wolkige Trübung, die schnell vorüberging, worauf die Flüssigkeit etwas heller wurde; bei Zusatz von mehr Kupfersulfat bildete sich dann sofort eine schmutzig-grünliche

Trübung, die beim Kochen zunahm, bräunlich wurde und darauf einen Niederschlag absetzte, dessen Farbe zwischen einem schmutzig-weisslichen Rothgelb und einer unreinen Mennigefarbe wechselte. Es machte den Eindruck, als wenn mit mehr oder weniger Kupferoxydul eine hellgefärbte Substanz ausfiel. Andererseits kam es bei weniger reinen Portionen öfter vor, dass, nachdem bereits die ganze Flüssigkeit beim Kochen dick und hellroth geworden, sich beim Erkalten nur wenig rothen Bodensatzes bildete, die darüberstehende Flüssigkeit eine dunklere oder hellere schmutzig grün-bräunliche Farbe annahm; — als wenn ein Theil des Kupferoxydules hier in der Lösung bliebe.

Die Abspaltung von Zucker geschieht aber nicht nur durch Kochen mit Säuren und Alkalien. — Eine grosse Menge Zucker war während der Darstellung des Xanthostrumarin entstanden, wohl namentlich, während die Lösung längere Zeit der Siedhitze ausgesetzt war. — Wird die Substanz ferner nur kurze Zeit mit alkalischer Kupferlösung gekocht (ohne Inversion durch Säure), so beginnt nach dem Erkalten sehr langsam eine Abspaltung von Zucker, die sich durch geringe Mengen abgeschiedenen Kupferoxydules zu erkennen giebt.

Von einem doch höchst wahrscheinlicher Weise neben dem Zucker sich bildenden Stoffe kann ich leider nichts sagen, als dass er wohl schwerlöslich in Wasser sein muss; mehrfach wurde beobachtet, dass die invertirte Lösung beim Erkalten sich trübte. — Da ich bei der grossen Zersetzlichkeit nur immer kleine Portionen einigermassen rein erhalten konnte, war ich nicht im Stande, darüber Näheres zu erkennen.

Nach den geschilderten Eigenschaften des glykosidartigen Körpers aus Xanth. strumar. — so sehr lückenhaft auch die Resultate sind — besteht in vieler Hinsicht eine grosse Aehnlichkeit zwischen ihm und einem vor längerer Zeit aus *Datisca cannabina* von Braconnot und Stenhouse dargestellten und Datiscin genannten Glykoside (Gmelin 1866. B. VII. S. 1187—89). — Herr Professor Dragendorff war so freundlich mich darauf auf-

merksam zu machen, noch bevor ich alles Vorstehende über unser Glykosid gefunden hatte. — Leider war schon die letzte Portion Samen in Arbeit, so dass ich nicht versuchen konnte, die Xanthiumsamen ähnlich zu behandeln, wie es dort mit der *Datisca* — mit sehr gutem Erfolge hinsichtlich der Reinheit des Glykosides — geschehen war. — Das Glykosid war dort wesentlich durch Ausziehen der Wurzeln und des Stengels mit Methylalkohol, Fällen von Harz mit heissem Wasser und eine einfache Reinigung erhalten worden. — Ich führe aus dem Gmelin weiter an: Datiscin ist ein stickstoffloses Glykosid, bildet farblose, seidenglänzende, weiche Nadeln oder Blätter, die, wenn nicht ganz rein, gelblich sind, von neutraler Reaktion. — Es löst sich in Salpetersäure mit gelber Farbe; löst sich in Schwefelsäure und wird durch Ammoniak daraus gefällt; giebt mit Zinnchlorid einen hellgelben Niederschlag, mit Bleiacetat einen gelben, mit Eisenchlorid einen dunkelgrünen, mit freiem Alkali gelbe Lösungen, die durch Säuren gefällt und entfärbt werden; mit Kupfersalzen grünlichen Niederschlag. — mit Leimlösung, Gallustinktur keine Fällung; giebt, mit Säuren oder Alkalien gekocht, Zucker und Datisectin. — Löst sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist (besonders kochendem), leicht in Methylalkohol, wenig in Aether. — Die meisten dieser Reactionen konnte ich mit einer sehr kleinen Menge unreinen Datiscin's anstellen, das ich aus etwa 5j Datiscasamen (Herr Professor Dragendorff hatte sie mir aus einer kleinen Probe der Sammlung freundlichst gegeben) in derselben Weise, wie das Xanthostrumarin gewonnen hatte. — Diese Darstellungsmethode wurde nur angewandt, um in gleicher Weise erhaltene, also möglichst gleichartige Substanzen zu erzielen, — während, wie gesagt, keine guten Xanthiumsamen mehr vorhanden waren, die ich, wie Braconnot seine *Datisca*, hätte behandeln können. — Aus Mangel an Material konnte ich nicht anstellen die Reactionen mit Gallustinktur und auf Zucker; die übrigen stimmten aber ganz mit den im Gmelin beschriebenen und den von mir an

Xanthostrumarin gefundenen, nur soll das Datiscin mit Jod eine in kaltem Wasser lösliche gelbe Verbindung eingehen, eine Reaction, die ich mit Xanthostrumarin nicht erhielt; es schien sich fast nichts zu lösen. — Ganz anders erscheinen die Löslichkeitsverhältnisse, doch mag das an der eingreifenden Darstellungsweise liegen. — Auffallend war ferner, dass die aus Daticasamen erhaltenen Substanzen die nämliche Farbe — Gelb bis Braun — wie das unreine Xanthostrumarin zeigten, und beim Erwärmen derselbe eigenthümliche, an Baldriansäure erinnernde Geruch auftrat. — Es wäre wohl zweckmässig, künftig die Xanthiumsamen nach vorausgegangenem Abpressen des Oeles, möglichst vollständigem Entfetten mit Petroleumäther, — direkt mit Methylalkohol auszuziehen, der ja auch leicht verdunstet. — Es könnte sich dann herausstellen, dass auch die Xanthiumsamen Datiscin führen; jedenfalls wäre so eher Klarheit zu erzielen; denn die von mir angewandte Methode ist sehr zeitraubend, un bequem, und bedingt nothwendig starke Zersetzungen.

Noch ein Versuch wurde später gemacht, das Glykosid zu reinigen, indem der Verdunstungsrückstand der Aether-Alkohollösung mit Methylalkohol aufgenommen, dann mit absolutem Aether (etwa 5 Theilen) gefällt wurde. — Dabei geschah es nun, dass der grösste Theil des in der braunen Lösung enthaltenen ausfiel, in Form dicker, schwefelgelber Brocken, die sich rasch zusammenballten und schwer aus dem Glasgefässe zu entfernen waren. Bei 100° getrocknet, waren es sehr leichte, sehr zerreibliche weisse, hier und da braun verfarbte glanzlose Massen, die sich sehr langsam und unvollständig in kaltem, sehr leicht und völlig in wenig siedendem Wasser lösten; beim Erkalten wurde die Flüssigkeit trübe und fast farblos. — Ein kleiner Theil des frischen Niederschlages stand, mit kaum der gleichen Menge Wasser zu einem dunkelbraunen Syrup zerflossen, einige Stunden lang in einem Kalkexsiccator; darnach zeigte es sich, dass die Masse prachtvoll dunkelgrün geworden

war, wahrscheinlich, indem ein wenig Kalk hineingestäubt war. — Dafür spricht, dass eine kleine Probe der frischgefällten Brocken, mit wenig Wasser und einer Spur Ammoniak auf einem Uhrsälchen offen dastehend, binnen drei Stunden eine, wenn auch nicht voll so schön grüne Farbe annahm. — Eine ähnliche Farbenveränderung war auch schon zu Beginn der Versuche bemerkt worden, als der bei der Prüfung auf Alkaloid zur Ausschüttelung dienende saure rothgelbe Auszug ammoniakalisch gemacht wurde; es entstand dabei sofort eine schön dunkelgrüne Färbung, die im Laufe mehrerer Stunden noch intensiver wurde und nach einigen Tagen fast schwarz war.

Jene beim Stehen über Kalk grün gewordene Lösung wurde, da sie eine sehr chlorophyllähnliche Farbe besass, in starker Verdünnung im Spectralapparate untersucht. — Ihr Spectrum war ganz verschieden von dem des Chlorophyll, ohne Absorptionsstreifen, aber mit starker diffuser Lichtabschwächung, die am rothen Ende bei etwa 55 begann, bei 30 vollständig war, am violetten Ende bei 90 anfang und bei 110 perfect war; auch Gelb und Grün erschienen übrigens etwas verdüstert. — Die Frauenhofer'schen Linien lagen A bei 17, — C bei 34, — D bei 50, — F bei 90.

Zur weiteren Untersuchung kamen die beiden Substanzen, — die grün gefärbte und die getrockneten weissen Bröckel — erst nach drei Wochen. — Bezüglich der ersteren ist nur zu bemerken, dass sie über Schwefelsäure zu einer glasartigen, dunkelgrünen Masse geworden war, die etwas süß und etwas nach Baldriansäure schmeckte, in Wasser leicht mit dunkelgrüner Farbe löslich war, mit Kalilauge braungelb wurde und schon ohne Behandlung mit verdünnter Säure sofort geringe Zuckerreaction (Fehling'sche Probe), stärkere nach der Inversion gab. — Mit der getrockneten Substanz, den durch Aether aus Methylalkohol gefällten Massen, habe ich sämmtliche der früher genannten Reactionen durchgemacht; alle traten ein, nur war bei einigen die Farbe ein wenig anders; so mit Fröhde's

Reagens statt röthlich rostbraun, schnell dunkler — rostroth, dann violett; bei chromsaurem Kali und Schwefelsäure statt einer nicht ganz reinen hellgrünen eine ziemlich dunkle Olivenfarbe; im Uebrigen waren in den Farbenreactionen und den Fällungsreactionen kaum Unterschiede bemerkbar. — Dagegen war die Substanz in Alkohol und Aether so gut wie unlöslich. Da auch hier die vorhandene Menge sehr klein war, so konnte ich keine weiteren Versuche damit machen. — Was das Verhältniss dieser in Alkohol und Aether fast gar nicht löslichen zu der früher beschriebenen in Alkohol und Aether so leicht löslichen Substanz anlangt, so lässt es sich nach dem Eruirten natürlich nicht sicher feststellen; da die nach Inversion mit Säure eintretende Zuckerreaction geringer schien, als bei der letztgenannten Substanz, so könnte man sich denken, dass unter successiver Abspaltung von Zucker und Zusammentritt der so gebildeten Körper mit noch weniger zersetzter Substanz neue Körper sich bildeten, die in ihrem Verhalten zu Reagentien dem ursprünglichen noch recht nahe stünden, aber immer unlöslicher würden, je mehr Zucker bereits abgespalten wäre. — Es wäre dieses ein Verhalten, wie es bei manchen Gerbsäuren (Eichen-, Weidenrinde), auch beim Saponin schon bekannt ist.

Ueber den aus dem Glykoside entstehenden Zucker kann ich auch wieder nur wenig sagen. Der bei der Darstellung des ersteren gebildeten Zucker, wie er durch Aether aus der Alkohol-lösung niedergeschlagen wurde, war noch stark braun gefärbt, wohl grösstentheils durch mehr oder weniger zersetzte glykosidartige Substanz. Mehrmals mit Thierkohle in der Wärme behandelt und längere Zeit bei 100°, dann 8 Wochen lang über Schwefelsäure getrocknet, war er zu einer fast farblosen, zäh-spröden Masse von glasartigem Aussehen geworden, hielt aber noch 21,5% Wasser. Von Geschmack war er schwach süß; in Wasser löste er sich sehr allmählig. Von diesem Zucker wurde eine Wasserlösung gemacht, von der 1 cem., verdunstet, 0,1886 Trockensubstanz nachliess. Von dieser Lösung in eine 50 mm.

lange Röhre des Polaristrobometer von Wild gefüllt, erzeugte eine Ablenkung nach rechts von cca 4,20°, was 16,7% Traubenzucker entsprechen würde; eine Zahl, die mit den bei der Bestimmung der Trockensubstanz gefundenen 18,86 einigermassen befriedigend stimmt, wenn man bedenkt, dass die Zuckerlösung nicht ganz ungefärbt war, auch Salze der Samen und essigsaures Natron enthalten musste, wie dieses sich aus dem Darstellungsverfahren ergibt; der Zucker entstammte nämlich einer Fällung mit basisch essigsaurem Blei.

Eiweisssubstanzen.

Bei der quantitativen Analyse wurde eine Anzahl verschiedener Eiweisssubstanzen theils direkt gefunden, theils ihr Vorhandensein durch Berechnung erschlossen. Der Stickstoffgehalt der Samen war ein enorm hoher — 6,49%; nach Abzug von 0,65% Salpetersäure und 0,06% Ammoniak giebt das 36,64% Eiweisskörper, davon 9,42% in Wasser lösliche.

Von den letzteren wurde nur einer in etwas grösserer Menge, erhalten, bei der Darstellung der glykosidartigen Substanz; derjenige Eiweisskörper, welcher, in siedendem Wasser löslich, durch Blei und durch Alkohol fällbar ist. Die grossen, weisslichen Flocken, welche, aus der durch Wiederauflösung des Bleiniederschlages erhaltenen Wasserlösung sich auf Zusatz von Alkohol niederschlugen, wurden auf dem Filter gesammelt, erst durch Pressen zwischen Filtrirpapier, dann etwa eine Stunde lang bei 100° getrocknet; die erhaltenen weissen, etwas schwer pulverbaren Bröckel in gut verkorkten Reagensgläsern aufbewahrt. Der so erhaltene Körper gab folgende Reactionen:

Mit Zucker und Schwefelsäure	roth	Hühnereiweiss	stark roth.
„ HgNO ₃ und KNO ₂	roth	„	stark roth.
„ Acid. nitr. fum.	bräunlichgelb	„	schön gelb.
„ CuSO ₄ + KHO	violett	„	violett.
„ Fröde's Reagens	missfarben	„	bläulich, dann gelbgrün.

Mit Ferrocyankalium in essigsaurer

Lösung	Niederschlag	Hühnereweiss	Niederschlag.
„ Gerbsäurelösung ¹⁾	Niederschlag	„	„
„ salpersaurem Quecksilberoxydul	starken	„	„
„ Silbersalpeter	geringen	„	„
„ Eisenchlorid		„	„
„ Platinchlorid	starken	„	„
„ Zinkacetat	„	„	„
„ Bleiacetat	„	„	„
„ Kupferacetat	„	„	„
„ Kalilauge	„	„	„
	hellgelbe Lösung	(Verunreinigung durch Xanthostrumarin).	

In kaltem Wasser war die Substanz wenig löslich, besser beim Kochen; — löslich in essigsäurehaltigem Wasser, besonders beim Erhitzen; löslich in alkalischem Wasser.

Der Aschengehalt betrug im Mittel 10⁰/₀: sehr viel P₂ O₅, Spuren von Kalk; er würde übrigens weit höher sein, wenn nicht absichtlich, wie früher gesagt, möglichst viel P₂ O₅ durch Blei ausgefällt worden wäre. Bei der quantitativen Analyse stellte sich der Aschengehalt der durch Alkohol und Essigsäure (ohne vorherige Fällung mit Blei und Wiederauflösung) gefällten Körper — wo noch etwa die Hälfte an Legumin dabei ist — auf etwa 19⁰/₀. An Stickstoff fand sich in dem bei der Darstellung des Xanthostrumarin erhaltenen Körper im Mittel 9⁰/₀, was etwa 56⁰/₀ Eiweiss in dem durch Alkohol erhaltenen Niederschlage entsprechen würde. Die soeben angeführten Reactionen scheinen es denn auch sehr wahrscheinlich zu machen, dass ein Eiweisskörper in jenem Niederschlage vorliege, verunreinigt durch einen andern, einen stickstofflosen Körper, welcher die Reactionen des ersteren einigermassen abschwächte und etwa als Schleim anzusprechen wäre. Allerdings sollte man dann ein anderes Aussehen, eine kompaktere Beschaffenheit, grosse Zähigkeit des

1) Gerbsäure 2,0, — Eisessig 7,5 ccm. — Alkohol (85°) 40,0 ccm. Wasser bis 100 ccm. voll sind.

getrockneten Niederschlages erwarten; auch sollte Schleim nicht durch neutrales essigsäures Blei gefällt werden. Ferner gab die Substanz nach halbstündigem Kochen mit Schwefelsäure zwar Zuckerreaction mit alkalischer Kupferoxydlösung, aber eine so geringe, dass man sie fast auf das verunreinigende Glykosid zurückführen möchte. Andererseits scheint für die Annahme, dass es eine eigenartige Substanz mit 9% Stickstoff wäre, das Resultat eines Versuches zu sprechen, der zur Reinigung, zur Befreiung der erwarteten Eiweisssubstanz von stickstoffloser organischer Beimengung und von der Asche unternommen wurde. Von dem in Wasser löslichen Theile der Substanz wurde nämlich fast Alles schon durch zwei Theile Alcoh. absol. ausgefällt und in dem Niederschlage — der nun 2,11% Asche hielt, war der Stickstoffgehalt wesentlich unverändert geblieben. Das Verhältniss muss vorläufig unentschieden bleiben.

Eine andere Eiweissart wurde, in viel geringerer Menge, aus dem stark wasserhaltigen Schwefelblei, das von Plumb. acet. herrührte, mit absolutem Alkohol ausgekocht, und schied sich beim Erkalten des Alkohol in Form gelblicher Bröckel aus. Wie die vorige Substanz getrocknet, waren es ganz hell röthlich gelbe Massen, die sich sehr leicht pulvern liessen. Sie gaben die oben genannten Reactionen, besonders stark und schön die Rothfärbung mit Zucker-Schwefelsäure und die Violettfärbung mit $\text{CuSO}_4 + \text{KHO}$. Die Gelbfärbung mit Kali war aber auch hier vorhanden, zeigte mithin die Verunreinigung durch etwas Xanthostrumarin an. Der Aschengehalt betrug kaum 1%, der Stickstoffgehalt im Mittel 15,14%. Der Körper war geschmacklos, hygroscopisch, ziemlich stark klebend. In kaltem Wasser löste sich wenig, obgleich das Meiste verschwand und eine trübe Flüssigkeit sich bildete; beim Kochen löste sich mehr, aber auch nicht alles. In alkalischem Wasser (Kalilauge) war die Substanz leicht und völlig klar löslich; in essigsäurehaltigem Wasser völlig und klar erst beim Erhitzen; in Eisessig löste sich erst in der Hitze der grössere Theil, während der ungelöste Rest nicht

aufquoll; in viel absolutem Alkohol schien sich auch in der Hitze nichts oder nur sehr wenig zu lösen, was nicht befremden kann, da der zur Auskochung des Schwefelbleies benutzte absolute Alkohol durch das in dem ersteren enthaltene Wasser verdünnt worden war; in Alkohol von etwa 60° war wenigstens ein Theil beim Kochen löslich; — in fünfundzwanzigprocentiger Salzsäure war die Substanz schon in der Kälte völlig löslich mit gelblicher Farbe; in Salpetersäure von 1,2 sp. G. in der Kälte kaum löslich, beim Erhitzen völlig mit stark gelber Farbe. Aus Allem geht hervor, dass die Eigenschaften befriedigend zu keinem der bekannten in Alkohol löslichen Eiweisskörper passen; ein weiterer Vergleich scheint mir aber durchaus unfruchtbar, da es offenbar nicht mehr die ursprüngliche Substanz war, sondern eine Modification, durch grössere oder geringere Zersetzung entstanden (Siedhitze, dann das Trocknen in der Wärme, statt über Schwefelsäure u. A. m.). Darauf deutet auch der so geringe Stickstoffgehalt hin, der beim Mucedin (Ritthausen) etwa 16,6%, bei Gluten-Fibrin 16,8%, bei Gliadin 17,2 bis über 18% beträgt. Wenn auch die von Ritthausen beschriebenen Körper nur dem Weizenkleber angehören, und er selbst angiebt, das bei verschiedenen Weizensorten der Stickstoffgehalt der Kleberbestandtheile nicht unbeträchtlich wechselt, so scheint mir eine solche Differenz doch selbst bei der Abstammung von ganz verschiedenen Pflanzen nicht recht denkbar. Am besten stimmen einige der Eigenschaften (die Zerreiblichkeit besonders und die Art, in Brocken — dort sind sie weissgelb genannt, hier ist aber noch Xanthostrumarin dabei, daher hellgelb — sich auszuschcheiden) mit denjenigen des Mucedin. Geobulin- oder vitellinartige Eiweisskörper scheinen zu fehlen; in einem kalt bereiteten Auszuge liess sich nach dem Filtriren in der etwas trüben Flüssigkeit durch Einleiten von CO_2 kein deutlicher Niederschlag erzielen.

Im Anhange hieran möchte ich noch einen Körper erwähnen, welcher ebenfalls aus dem Alkoholabsude des Schwefelbleies,

das von Plumb. acet. herstammte, erhalten wurde. — Nachdem der nach Zusatz von Aether in Lösung gebliebenen Theil etwa $1\frac{1}{2}$ Wochen über Schwefelsäure gestanden hatte, aber bevor noch alles Flüssige abgedunstet war, schied sich eine sehr kleine Menge (vielleicht kaum 0,1) von Krystallen aus. — Diese waren völlig farblos, glänzend, sehr dursichtig, bildeten ganz dünne rhombische Platten, langgezogene und kurze: sie waren zu Gebilden vereinigt, die dem blossen Auge wie Nadeln von zum Theil mehr, als einer Linie Länge erschienen. — Sie verbrannten mit deutlichem Schwefelgeruch, ohne Asche zu hinterlassen, gaben mit Kalilauge keine Spur von Gelbfärbung, waren unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, — löslich in Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; — aus letzterem schieden sich beim freiwilligen Verdunsten nur völlig amorphe Massen ab. — Die Krystalle gaben mit Natrium geschmolzen starke Schwefelreaction, mit Kalilauge gekocht aber keine Spur davon; — so dass man schliessen konnte, es sei kein freier Schwefel, sondern eine schwefelhaltige Verbindung. — Aus *Datisca cannabina*, wieder aus der aus dem Schwefelblei durch Alkohol erhaltenen Portion, schieden sich — sehr einzeln, kleine Kryställchen von der nämlichen Form ab.

Physiologische Versuche.

Thierversuche sind nur an Katzen und Fröschen angestellt worden und haben nicht die kleinste ungewöhnliche Erscheinung ergeben. — Zwei Katzen bekamen erst 5,0, dann 10,0 Samen,¹⁾ frassen dieselben, mit Milch zerrieben, gern und zeigten nur Wohlbehagen darnach. — Eine Katze erhielt 15 cem. Oel, das schon etwas verharzt war (von einem Wasserabsude abgeschöpft), mit Eigelb emulsionirt, verzehrte es mit Begier und blieb völlig

1) 10,0 würden nach einer mehrmals wiederholten Zählung etwa 340 Stück Samen entsprechen.

gesund. — Pupillenerweiterung sah ich in keinem Falle. — Zwei Fröschen injicirte ich je annähernd 0,05 grmm. von dem glykosidartigen Körper in Wasserlösung; auch sie zeigten nicht die mindesten Störungen. An mir selbst habe ich nicht das geringste Auffällige beobachtet, nachdem ich nüchtern 1,5 gepulverter Samen — die etwa 50 St. entsprechen würden, zu mir genommen hatte; speciell die Pupillen waren von der gewöhnlichen Weite und reagirten vortrefflich auf Lichtreiz.

B. Quantitative Analyse.

I. Feuchtigkeitsbestimmung.

1. 0,9888 lufttrockener Samen verloren bei 110° an Gewicht 0,0575 = 5,76% Wasser
2. 1,5974 " " " " " " " " 0,0870 = 5,44% "
3. 1,4879 " " " " " " " " 0,1036 = 6,96% "

Die beiden ersten Versuche geschahen aus zerkleinert in einer Glasflasche gehaltenen Samen, mit welchen auch fast alle übrigen quantitativen Versuche gemacht wurden, die dritte Bestimmung aus Samen, die, zerstoßen, einige Wochen lang in einer Holzkiste gestanden hatten. — Die zweite Probe ist die genaueste, und deren Resultat daherspäteren Berechnungen zu Grunde gelegt.

II. Aschenbestimmung.

1. 10,0355 Samen gaben 0,5222 Asche = 5,20%, mit 0,0039 Si O₂ = 0,04%
2. 10,0064 " " 0,5165 " = 5,16%, " 0,1059 Kalium = 1,06%
(20,5% der Asche)¹⁾
- Im Mittel Asche = 5,18%
3. 9,9971 " " 0,225 P₂ O₅ = 2,25%
(43,5% der Asche)²⁾

1) mit Platinchlorid bestimmt.

2) mit Uranlösung bestimmt.

III. Behandlung mit: 1. Aether Petrolei.**2. Aether sulfuricus.**

1. 2,0057 mit Glaspulver fein zerriebener Samen ¹⁾ 8 Tage lang mit 50 ccm. Aeth. Petrol. behandelt, gaben in 20 ccm. 0,3097 Trockensubstanz = **38,60%** Fett.
2. der Rückstand nach Erschöpfung mit Petroleumaether gab, 10 Tage lang mit 50 ccm. Aeth. sulfur. behandelt, in 20 ccm. 0,0191 Trockensubstanz = **2,38%** Fett und Harz. In diesem Posten befindet sich, als geringer Fehler, auch etwas Xanthostrumarin, durch ziemlich schwache Kalireaction nachweisbar. — Summe der durch Petroleumaether und Aether gelösten Stoffe = 40,98%.

IV. Behandlung mit: 1. Aether sulfuricus.**2. Alcohol absolutus.**

1. 2,0075 Samen (von jetzt ab immer einfach zerrieben) 8 Tage lang mit 50 ccm. Aeth. sulfur. behandelt, gaben in 20 ccm. 0,3061 Trockensubstanz = 38,12% Fett und Harz (und etwas Xanthostrumarin).
2. Der Rückstand nach Erschöpfung mit Schwefelaether gab, 10 Tage lang mit 50 ccm. Alcoh. absol. behandelt, in 20 ccm. 0,0295 Trockensubstanz = **3,33%** Zucker (und etwas Xanthostrumarin). (Cfr. VII. C.) Summe der durch Aether und Alkohol gelösten Stoffe = 41,45%.

V. Behandlung mit: 1. Alcohol absolutus.**2. Aqua destillata.****3. Acid. nitr. (1,16 sp. G.) u. Kali chloricum.**

1. 4,9938 Samen 10 Tage lang mit 100 ccm. Alcoh. absol. behandelt, gaben in 50 ccm. 0,9307 Trockensubstanz = 37,27%

1) Die sorgfältige Zerkleinerung geschah, weil Petroleumaether erfahrungsgemäß schwerer eindringt; dass übrigens Aehnliches auch beim Schwefelaether vorkommt, darauf weist hin, dass dieser in IV. weniger Substanz löste, als Petroleumaether in III.; bei guter Zerkleinerung aber noch Einiges mehr löste (III).

- Zucker, Fett, Harz. — Von den in (IV) durch Aether und Alkohol gelösten Stoffen (Zucker, Fett, Harz, = 41,45%) löste also Alkohol allein nicht auf 4,18% (wohl gröstentheils schwerer lösliche Antheile des Fettes, wahrscheinlich Fettsäureglyceride).
2. Der Rückstand nach Erschöpfung mit absolutem Alkohol gab, 2 Tage lang (um die hier rasch eintretende Zersetzung zu vermeiden) mit 100 ccm. aq. dest. behandelt,
- in 10 ccm. 0,0483 Trockensubstanz = 9,67%, mit Asche 0,0065 = 1,30%. (Cfr. VI. 2. a.).
 - in 20 ccm., durch 100 ccm. Alcoh. absol. und etwas Essigsäure gefällt, 0,0320 Niederschlag = 3,20%, mit 0,0060 Asche = 0,61% (19% des Niederschlages). (Cfr. VI. 2. c.)
3. Aus dem mit Alkohol und Wasser erschöpften Rückstande wurden durch fünftägige Behandlung mit Salpetersäure von 1,16 sp. G. und chlorsaurem Kali nach Fr. Schulze erhalten 0,0759 = 1,52% Cellulose.

VI. Behandlung mit:

- 1. Aether Petrolei.**
- 2. Aqua destillata.**
- 3. Alcohol absolutus.**
- 4. Sol. Natri caustici 10|o.**

- 10,0564 Samen wurden mit Petroleumäther entfettet.
- Die entfetteten Samen wurden 2 Tage lang mit 100 ccm. aq. dest. behandelt.
 - 10 ccm. gaben 0,1376 Trockensubstanz = 13,68% in Wasser lösliche Stoffe, — mit 0,0079 = 0,77% Asche. Bei Extraction mit Wasser nach Alkohol wurden 9,67% gelöst; das ergiebt, wenn der vorher durch Alkohol gelöste Zucker hinzugezogen wird (3,33%) — 13,00%; also 5,00% oder, auf die Samen berechnet, 0,68% weniger, als bei Wasserextraction nach blosser Entfettung.
 - 10 ccm. mit 50 ccm. Alcoh. absol. und einigen Tropfen Essigsäure gefällt, gaben 0,0351 Niederschlag = 3,49%

- Legumin, Eiweiss (und Schleim wahrscheinlich) mit 0,0072 Asche = 0,7%.
- c. 10 ccm. eben so behandelt, gaben 0,0365 Niederschlag = 3,63%, mit 0,0069 Asche = 0,7%.
- Im Mittel **3,56%** Legumin, Eiweiss, Schleim mit **0,7%** Asche (19,3% des Niederschlages). Bei Extraction mit Wasser nach Alkohol wurden nur 3,20% durch Alkohol und Essigsäure fällbare Substanzen gefunden, also 9,1%, oder, auf die Samen berechnet, 0,36% weniger als bei primärer Wasserextraction; in beiden Fällen hielt der Niederschlag rund 19% Asche.
- d. 20 ccm. mit Essigsäure gefällt, gaben 0,0347 Niederschlag = 1,725% Legumin; -- aschenfrei = **1,42%**. Es berechnet sich somit für durch Alkohol fällbares Eiweiss und Schleim 2,07%.
- e. Nach Ausfällung des Legumin gab die vorige Flüssigkeit, mit etwas Kochsalz gekocht, ein feinstes Häutchen (Albumin), das sich als unwägar erwies.
- f. Die vorige Flüssigkeit gab, erst nach Inversion mit Salzsäure
1. 3,65%
 2. 3,70%
- im Mittel 3,68% Zucker (bestimmt mit Fehling'scher Lösung. (Cfr. VII. d.))
3. Der Rückstand nach Erschöpfung mit Petroleumäther und Wasser gab, 7 Tage lang mit 100 ccm. **Alcoh. absol.** behandelt, in 50 ccm. 0,0490 Trockensubstanz = 0,97% Fett und Harz. Hiervon wurden 0,0789 gesammelt; es löste davon:
- | | | | | |
|----------------|--------|---------|----------------|--------------------|
| Aeth. Petrol.: | 0,0496 | = 62,8% | = 0,61% | der Samen; darnach |
| Aeth. sulfur.: | 0,0260 | = 32,9% | = 0,32% | „ „ (Harz); blieb |
| Rückstand: | 0,0033 | = 4,2% | = <u>0,04%</u> | „ „ |
- 0,97% in Alkohol löslich.
4. Der Rückstand nach Erschöpfung mit Petroleumäther, Wasser, Alkohol wurde mit 100 ccm. einer einprocentigen Natroulauge 2 Tage lang behandelt.

- a. 20 ccm. mit Alkohol und Essigsäure gefällt, gaben:
 0,5172 Niederschlag = 25,71% (mit 17,44% N, s. später)
 Das Filtrat gab: 0,0487 Trockens. = 2,42%.
- b. 20 ccm. ebenso behandelt, gaben:
 0,5272 Niederschlag = 26,21%, mit 0,0462 Asche = 8,75 %
 des Niederschlages.
 Das Filtrat: 0,0428 Trockens. = 2,14%¹⁾.

Im Mittel **23,82%** aschenfreier Niederschlag (casein- oder conglutinartige Eiweisssubstanz) und **2,28%** aschenfreie Trockensubstanz in Filtrate.

VII. Behandlung mit: 1. Aether Petrolei. 2. Aqua destillata.

4,4576 Samen wurden mit Petrolcumather entfettet, dann 2 Tage lang mit 50 ccm. aq. dest. behandelt.

- a. 20 ccm. mit Plumb. acet. gefällt, gaben 0,0670 Niederschlag = 3,74%. — Hiervon ist in Abzug zu bringen das durch Alkohol fällbare Eiweiss und Schleim, aschenfrei = 2,07%; — ferner die dazu gehörige Asche, welche sich annähernd auf 0,40% berechnet (aus der gefundenen Asche der durch Essigsäure und Alkohol fällbaren Substanzen). — Demnach bleibt für Xanthostrumarin und organische Säuren (letztere in nicht bestimmter Menge) — 1,27%²⁾
- b. Nachdem die von dem Niederschlage mit neutralem Bleiacetat abfiltrirte Flüssigkeit auch mit basischem Bleiacetat ausgefällt worden, fand sich in dem Filtrate nach Inversion **3,31%** Zucker. — Da das Xan-

1) Da die in Anrechnung zu bringende Menge des essigsäuren Natron hier berechnet, eine Aschenbestimmung leider versäumt wurde, so dürfte die Trockensubstanz im Filtrate etwas zu gering bemessen sein.

2) Die Menge des Xanthostrumarin ist so zu gering berechnet, da auch noch durch basisches Bleiacetat nicht wenig Glycosid gefällt wird; letztere Fällung konnte aber nicht berücksichtigt werden, weil die Menge fremder, ebenfalls durch basisches Bleiacetat gefällter Substanzen unbekannt war.

thostrumarin durch Blei eliminirt ist, 50 entsprechen die 3,31% dem in den Samen praeformirten Zucker, welcher zugleich in absolutem Alkohol löslich ist (cfr. IV. 2.) und ohne Kochen mit verdünnter Säure aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul nicht reducirt.

- c. 20 ccm. wurden nur mit Alkohol-Essigsäure ausgefällt; in dem Filtrate fand sich nach Inversion **3,68%** Zucker, so dass für aus Xanthostrumarin entstandenem sich 0,37% berechnen; denn hier ist auch das Glycosid in der Lösung geblieben, und der aus ihm beim Behandeln mit Säure abgespaltene Zucker mit in den **3,68%** enthalten.

VIII. Stickstoffbestimmungen.

1. Aus den Samen:

- a. 0,4019 Samen mit 5,44% Wasser gaben 18,7 ccm. Silberlösung¹⁾ = 6,51% N
 b. 0,4305 " " wasserfrei " 21,10 " " = 6,48% " Mittel **6,49% N.**

2. Aus der mit Wasser erschöpften Substanz.

- a. 0,8180 Substanz, wasserfrei 61,2 ccm. Silberlösung = 4,72% N
 b. 1,0181 " " 75,3 " " = 4,67% " Mittel **4,70% N.**²⁾

3. Aus der durch Natronlauge gelösten, durch Alkohol und Essigsäure gefällten Substanz. (VI. 4. a.)

- a. 0,3888 Substanz, wasser- u. aschenfrei, 44,2 ccm. Silberlös. = 17,44% der Substanz = 4,09% N.
 b. Berechnet aus der vorigen Bestimmung für 0,5272 (VI. 4. b.) = 4,17% N.
 Mittel **4,13% N.**

1) Zur Titrirung wurde eine 1/10 Normallösung benutzt.

2) Es ergeben sich mithin für in Wasser löslichen Stickstoff 1,79%; hiervon lassen sich jedoch, als Eiweiss, Salpetersäure und Ammoniak berechnet, in den früher gefundenen 13,68% in Wasser löslicher Substanzen nur 1,324% N unterbringen; es ist daher anzunehmen, dass bei dem Auswaschen des zur Stickstoffbestimmung dienenden Rückstandes der Wasserextraction noch 0,466% N als Eiweiss in Lösung gegangen sind; was bei dem geringen Diffusionsvermögen von Eiweisskörpern nicht befremden kann.

4. Aus der mit Petroleumäther, Wasser, Alcohol, Natronlauge erschöpften Substanz (VI.)

0,2729 Substanz, wasserfrei — 6,5 ccm Silberlösung = **0,45% N.**

5. Aus der Substanz, die durch Blei und durch Alcohol gefällt wird.

Diese Substanz wurde bei den qualitativen Versuchen erhalten (S. 23). — Die erste Analyse ist aus dem ersten, die zweite aus dem zweiten Samenzug; daher wohl der etwas verschiedene Gehalt an Asche und Stickstoff:

a. 0,1644 Subst. mit 5,11% Wasser u. 11,48% Asche, 9,35 ccm. Silberlös. = 9,48% N.

b. 0,5947 " " " " " " 8,70% " 32,0 " " = 8,69% "

Mittel 9,03% N'

g. Stickstoff der Salpetersäure. Bestimmung nach Schultze
8,8948 entfetteter Samen wurden 2 Tage lang mit 200 ccm. aq. dest. behandelt; darauf in 65,5 ccm. Auszug die organische Substanz durch Kali hypermang. zerstört der Auszug auf 27,0 ccm. concentrirt.

a. 10 ccm. hiervon gab, auf 0° u. 760 mm. berechn. 12,58 ccm. fehlend. Wasserstoff

b. " " " " " " " " 11,70 " " "

Im Mittel 12,12 ccm. durch Salpetersäure vernichteter Wasserstoff = 0,007 N₂O₅ = 0,68% N₂O₅ = 0,17% N.

7. Stickstoff im Ammoniak.

a. 5,5160 Samen (mit 7% Wasser), mit Kalkmilch angerührt, sättigten in drei Tagen 2,40 ccm. von 20 ccm. einer $\frac{1}{10}$ normalen Schwefelsäure = 0,072% NH₃.

b. 4,8895 Samen (mit 7% Wasser), ebenso behandelt, sättigten 1,75 ccm. = 0,0608% NH₃.

Mittel 0,0669% NH₃ = 0,055% N.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die procentische Zusammensetzung der Samen:

	%	In Wasser löslich.	%	Stickstoff.	%	
Wasser (I)	5,44					
Asche (II)	5,18		0,77			
mit Kali 1,06 %						
„ P ₂ O ₅ 2,26 %						
„ Si O ₂ 0,04 %						
Fett und Harz:						
Fett in Aeth. Petrol. löslich (III. 1.)	38,60					
40,98 % { Fett und Harz, unlösl. in Aeth. Petrol., löslich in Aeth. sulf. (III. 2) . .	2,38					
Saccharose (VII. c.)	3,31		3,31			
Stickstofflose Substanz (Schleim?) durch Alkohol fällbar (VI. 2. d.)	0,95		0,95			
Eiweiss:						
Eiweiss durch Alkohol fällbar (VI. 2. d.)	1,12		1,12	(à 16,5 %)	0,18	
Legumin „ Essigsäure „ (VI. 2. d.)	1,42		1,42	„	0,237	
Eiweiss „ Alk. u. Essigs. nicht fällbar ¹⁾	4,10		4,10	„	0,68	
Eiweiss beim Auswaschen in Wasser gelöst. ²⁾	2,79				0,466	
36,64 % { Caseinartiger Körper, durch verdünnte Natronlauge gelöst, durch Alkohol u. Essigsäure fällbar (VI. 4. b.)	23,69			(à 17,44 %)	4,13	
Eiweiss, durch verdünnte Natronl. gelöst, durch Alk. u. Essigs. nicht fällbar. ³⁾ . .	0,72			(à 16,5 %)	0,12	
Eiweiss in Wasser u. verdünnter Natronlauge unlöslich (VIII. 4.)	2,81			„	0,45	
Salpetersäure (VIII. 6.)	0,68		0,68		0,17	
Ammoniak (VIII. 7.)	0,06		0,06		0,057	
Xanthostrumarin u. organ. Säuren (VII. 6.)	1,27		1,27			
Unbekannte, durch verdünnte Natronlauge gelöste Stoffe (VI. 4. b.)	1,56					
Cellulose (V. 3.)	1,52					
Mittellamelle, Cuticularsubstanzen, Fehler. ⁴⁾	2,40					
Summe	100,00	In Wasser löslich.	13,68	Stickstoff.	6,49	

1) Berechnet; es ist das, was nach Zusammenziehen der übrigen Posten an den 13,68% in Wasser löslicher Substanzen fehlt.

2) Berechnet; es ist das, was nach Zusammenziehen der übrigen Posten an in Wasser löslichem Stickstoff (1,79%) fehlt, umgerechnet für Eiweiss.

3) Berechnet; es ist das, was nach Zusammenziehen der übrigen Posten an dem in Wasser unlöslichen Stickstoff (4,70%) fehlt, umgerechnet für Eiweiss; es könnten in Alkohol lösliche Kleberbestandtheile sein.

4) Es ist nochmals darauf hinzuweisen, dass der Procentgehalt an Glykosid und organischen Säuren zu gering angegeben ist; dadurch ist der Posten für Mittellamelle etc. zu gross geworden.

4

5

a.

b.

9.

a.

b.

7.

sa

Wenn ich nun noch eine kurze Kritik der erhaltenen Resultate geben soll, so muss ich gleich das sehr Lückenhafte, Fragmentarische derselben eingestehen. — Ich hätte wohl gewünscht, in so viele fragliche Punkte noch Aufklärung bringen zu können; leider war dieses nicht möglich, besonders weil das Material, die Samen, verbraucht waren, und eine kleine Menge, die ich gegen Ende der Arbeit gesandt erhielt, sich in zu verdorbenem Zustande befand, als dass sie noch hätte verwerthet werden können. — Besonders unangenehm erwies sich später der Mangel an einer genügenden Anzahl von Stickstoffbestimmungen aus den verschiedenen Niederschlägen, Flüssigkeiten und Rückständen; es rührt dieses namentlich daher, dass die Stickstoffbestimmungen zu den letzten Arbeiten gehörten, die ich vornahm, und dass sich erst zu dieser Zeit der ungemein hohe Stickstoffgehalt der Samen, sowie die Schwierigkeit, eine so grosse Menge Eiweiss richtig unterzubringen — herausstellte. Hierauf wäre bei späteren Untersuchungen ganz besondere Rücksicht zu nehmen. — Ferner sollten die verschiedenen Eiweisssubstanzen vorsichtiger getrocknet werden, um ihren Uebergang in unlösliche Modificationen und andere Zersetzungen zu vermeiden; namentlich käme es darauf an, sie durch absoluten Alkohol möglichst zu entwässern und das Trocknen über Schwefelsäure vor sich gehen zu lassen. — Die zuckerliefernde Substanz reiner darzustellen, wäre ein weiterer Zweck; er würde sich wahrscheinlich erreichen lassen, wenn eine ähnliche Methode verfolgt würde, wie sie beim Datiscin angewandt worden ist; besonders wäre dann auch der dem Datisletin analoge oder mit ihm identische Körper zu isoliren und zu untersuchen. — Vor Allem aber käme es darauf an, mit frischen Samen zu arbeiten; wenn sich auch in der procentischen Zusammensetzung wahrscheinlich keine grossen Differenzen — abgesehen von den durch höheren Wassergehalt hervorgerufenen — ergeben dürften, so wäre es doch möglich, dass sich, wenn auch in geringer Menge, ein giftig wirkender Stoff in den frischen Samen fände,

der in den getrockneten sich zersetzt haben könnte; auch die Löslichkeitsverhältnisse des Fettes in Petroleumaether und Aether, sowie die der Eiweisskörper in Wasser und alkalischer Flüssigkeit könnten bei längerem Liegen der Samen sich verändert haben. — Endlich ist es wohl denkbar, dass unter solchen Umständen auch die glykosidartige Substanz sich theilweise zersetzt; der praeformirt gefundene Zucker könnte z. B. leicht aus jener entstanden sein, und ob wirklich vollständig im lebenden Samen, wäre noch fraglich. — Hinsichtlich eines Giftes, das nach den in den Vorbemerkungen enthaltenen Angaben erwartet werden sollte, hat meine Arbeit vorläufig nur ergeben, dass in Samen, die längere Zeit aufbewahrt worden sind, kein Stoff enthalten ist, der auf den Menschen, auf Katzen und Frösche giftig wirkte. — Es wäre sehr wünschenswerth, dass eine neue Untersuchung von diesen und ähnlichen Gesichtspunkten aus bald vorgenommen würde; ausser von wissenschaftlichem Interesse müsste eine solche Arbeit auch von praktischem Nutzen sein; entweder findet sich ein giftiger Stoff, — dann sollte dieses publicirt werden, damit namentlich beim Volke die bei dem stellenweise massenhaften Vorkommen der Pflanze so leicht möglichen Vergiftungen bestens vermieden würden, sowie damit nicht, wie es jetzt im Ssaratow'schen geschehen, der Same sogar in Oelmühlen verarbeitet, und die Producte verkauft würden; oder aber es findet sich kein giftiger Körper, — dann dürfte der hohe Eiweissgehalt die Pflanze mindestens zu einem trefflichen Futter für manche Hausthiere gestalten, besonders nach Entfernung des grösseren Theiles des Oeles. — Endlich wäre es wohl auch möglich, dass Methoden gefunden würden, einen vorhandenen giftigen Stoff zu zerstören, oder aber ihn von dem Oele, der Wasserabkochung oder sonst einem Extrakte fern zu halten, so dass solche Producte immer noch verwerthet werden könnten.

Thesen.

1. Private Hygiene und allgemeine Prophylaxe sollten in höheren Schulen obligatorische Fächer sein.
2. Die Aerzte sollten durch populäre Vorträge auf die Verbreitung einer vernünftigen und gesundheitsförderlichen Lebensweise unter dem Volke hinwirken.
3. Von allen allgemeinen Einrichtungen bedarf eine Stadt guter Trinkwasserversorgung und durchgehend exacter Handhabung von Reinlichkeit am meisten.
4. Jede Krankenbehandlung sollte soviel, als irgend möglich, eine ausschliesslich diätetische sein.
5. In der Armenpraxis ist bei offenen Wunden und nicht specifischen Geschwüren die Behandlung mit Carbolsäureüberschlägen die empfehlenswertheste.
6. Carbolsäure, als Mittel gegen akuten Schnupfen inhalirt, ist werthlos.
7. Bei Verlegung der Luftwege durch Schleim, Membranen und dergl. sind nicht Brechmittel, sondern Niessmittel anzuwenden.
8. Alle innerlichen Brechmittel sind nicht zu gebrauchen.
9. Innerliche Fiebermittel sind entbehrlich.
10. Das Gesetz, das jeder Arzt dem Rufe zu einer Gebärenden Folge zu leisten hat, dient selten dem Interesse der Benöthigten.
11. Nur bei sorgfältigster Zerkleinerung sind genaue chemische Pflanzenanalysen möglich.

10635

Manuscript No. 10635