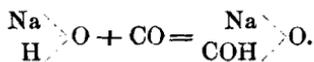


bindungen, wie Chlornatrium, Natriumoxyd etc. condensirtes Natrium, d. h. Natrium mit wechselseitig gebundenen Affinitätseinheiten annehmen und demgemäss diesen Körpern eine den Subchloriden und Suboxyden anderer Metalle entsprechende Constitution zuschreiben. Die Subchloride und Suboxyde zeichnen sich aber im Allgemeinen durch die Leichtigkeit aus, mit der sie eine grössere Menge Chlor, resp. Sauerstoff aufnehmen, während das Chlornatrium unter keinen Umständen sich mit mehr Chlor verbindet. Das Natriumoxyd, welches sich noch mit Sauerstoff vereinigen kann, gibt mit demselben eine so unbeständige Verbindung, dass man sie nicht als normales Oxyd betrachten kann.

In der That bildet ja der Wasserstoff selbst, dessen Werthigkeit als Masseinheit für die der anderen Elemente dient, ein dem Natrium-superoxyd  $\text{Na}_2 \text{O}_2$  vollständig entsprechendes Wasserstoffsuperoxyd  $\text{H}_2 \text{O}_2$ .

Die am Schluss der Correspondenz angeführte Synthese des ameisensauren Natrons (Berthelot) beweist endlich auch nichts für die neue Dreiwerthigkeitstheorie, da sie bei der Auffassung des Aetz-

natrons als  $\begin{array}{c} \text{Na} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \text{O}$  ebenso gut stattfinden kann:



Der Vorgang ist sogar bei beiden Auffassungen derselbe, indem der Wasserstoff des Natriumhydroxydes sich mit dem Kohlenoxyd zu Formyl vereinigt, welches dann in Verbindung mit dem vom Aetz-  
natron übrig bleibenden (Na O) tritt.

Schönberg, 11. März.

#### 74. Friedrich Rochleder: Ueber einige Bestandtheile der Früchte von *Cerasus acida* Borckh.

(Eingegangen am 17. März.)

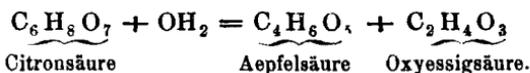
Die in den folgenden Zeilen mitgetheilten Erfahrungen schliessen sich an jene an, welche sich in den Sitzungsberichten der k. Akademie zu Wien, Bd. LIX. II. Abth. April-Heft. Jahrg. 1869 unter dem Titel: Ueber einige Bestandtheile der Blätter und Rinde von *Cerasus acida* abgedruckt finden.

Der frisch gepresste Saft von Weichseln wurde mit dem andert-halbfachen Volum von Weingeist (90 Pct. Alkoholgehalt) vermischt, filtrirt und das Filtrat mit Bleizuckerlösung versetzt. Die käsigen Flocken, welche sich ausscheiden, vermindern mit Wasser zusammengebracht, ihr Volum bedeutend und verwandeln sich in ein Haufwerk

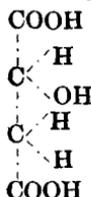
von Krystallen. Dieser krystallinische Niederschlag gibt in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, Schwefelblei und eine sauer schmeckende, farblose Flüssigkeit, die beim Verdunsten im Wasserbade einen syrupdicken Rückstand lässt, der über Schwefelsäure unter einer Glocke bald zu Krystallen erstarrt. Diese lösen sich in etwas Alkohol und Wasser enthaltendem Aether unter Zurücklassen von sehr wenig Substanz auf. Die ätherische Lösung, im Wasserbade der Destillation unterworfen, lässt einen farblosen, stark sauer schmeckenden, syrupdicken Rückstand, der im Vacuo über Schwefelsäure bald zu einer Krystallmasse erstarrt. Alle Eigenschaften sprechen dafür, dass diese Säure Aepfelsäure sei.

In der Rinde und namentlich in bedeutender Menge in den Blättern des Weichselbaumes findet sich Citronsäure, aus der die Aepfelsäure der Früchte entstanden sein muss.

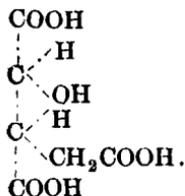
Zwischen Aepfelsäure und Citronsäure lässt sich ein einfacher Zusammenhang denken.



Schreibt man die Formel der Aepfelsäure:



so ist die Formel der Citronsäure dieser Ansicht entsprechend:



Ich habe einige Versuche über die Einwirkung der Monochlor-Essigsäure auf Aepfelsäure angestellt und werde später darüber berichten.

Vorausgesetzt, dass Citronsäure in Aepfelsäure und Oxyessigsäure zerfallen kann, würde die Letztere im Stoffwechsel wohl bald zu Essigsäure werden und wir finden ein Essigsäurederivat in den Weichseln neben der Aepfelsäure. Diese Acetylverbindung ist der rothe Farbstoff der Weichseln.

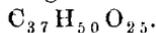
Der mit Alkohol gemischte, durch Bleizuckerlösung gefällte Saft gibt mit Bleiessig einen blauen Niederschlag. Die zuerst fallende Menge wird beseitigt. Die später fallenden Mengen werden abfiltrirt.

In dem nunmehr blauen Filtrate bringt Ammoniak anfangs einen blauen, dann grünlich blauen, später blass grünliche, zuletzt fast weisse Niederschläge hervor. Die grünlich blauen können durch Zusatz von wenig Essigsäure rein blau werden.

Die blauen Niederschläge sind Bleiverbindungen des rothen Farbstoffes. Sie lösen sich mit blutrother Farbe in Essigsäure haltendem Wasser auf. Mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure behandelt, geben sie schwefelsaures Blei und eine prachtvoll rothe Flüssigkeit, die erhitzt ein schön rothes Pulver ausscheidet.

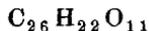
Wird die etwas Schwefelsäure enthaltende, vom schwefelsauren Blei abfiltrirte rothe Lösung mit einer hinreichenden Menge der blauen Bleiverbindung gemischt und einige Stunden in Berührung gelassen und hierauf filtrirt, so erhält man eine violette Flüssigkeit, die Auflösung des neutralen Bleisalzes des rothen Farbstoffes. Beim Verdunsten dieser Flüssigkeit im Vacuo über Schwefelsäure bleibt ein fast schwarzer Rückstand, der sich zu einem violetten Pulver zerreiben lässt, das in Wasser sich mit violetter Farbe löst. Aus dieser Lösung fällt Alkohol die Verbindung in violetten Flocken aus.

Für die bleifreie Substanz gibt dieses Salz die Formel



Dieser rothe Farbstoff spaltet sich durch die Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure in ein Kohlenhydrat und ein zweites Product, welches eine rothe Farbe besitzt und die grösste Aehnlichkeit mit dem rothen Spaltungsproducte des Kastaniengerbstoffes zeigt.

Eine Quantität des blauen, oben erwähnten Bleisalzes wurde mit verdünnter, überschüssiger Schwefelsäure behandelt, die hochrothe Flüssigkeit von dem schwefelsauren Blei abfiltrirt und über Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht. Nach vierzehntägigem Verweilen wurde die rückständige, dicke, in Fäden ziehbare Masse mit Wasser behandelt. Es blieb ein rother in Wasser unlöslicher Rückstand, der durch ein Filter von der noch rothen, sauren Flüssigkeit getrennt wurde. Mit Wasser gewaschen, zuerst im Vacuo über Schwefelsäure, dann bei 117° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gab dieses rothe Spaltungsproduct bei der Analyse Daten, welche zur Formel



führen.

Eine andere Quantität des blauen Bleisalzes wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die rothe Flüssigkeit vom schwefelsauren Blei abfiltrirt und nach Zusatz von etwas Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, während zur Abhaltung des Sauerstoffes ein Strom von Kohlensäure durch die kochende Flüssigkeit geleitet wurde. Es setzte sich alsbald ein rothes Pulver ab, dessen Menge beim Erkalten der Flüssigkeit zunahm. Es wurde auf einem Filter gesammelt und mit

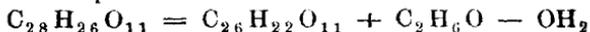
Wasser gewaschen. Es wurde zuerst im **Exsiccator** über Schwefelsäure, dann bei 110° C. in einem Strom von Kohlensäure getrocknet.

Die Analyse gab Zahlen die zur Formel:



führten.

Ein anderes Quantum von der blauen Bleiverbindung des rothen Farbstoffes wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerrieben, die breiartige Masse auf ein Filter zum Abtropfen gebracht und der Filterinhalt mit Alkohol ausgewaschen. Die schöne kirschrothe, alkoholische Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt und längere Zeit zum Sieden erhitzt. Es bildete sich eine gelatinöse, schöne rothe Masse, die abfiltrirt, mit Alkohol und Wasser gewaschen und bei 118° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, zur Analyse verwendet wurde. Zerrieben ist dieser Körper ein blutrothes Pulver. Seine Zusammensetzung ist:



Das rothe Spaltungsproduct des Weichselfarbstoffes wurde mit dem dreifachen Gewichte Aetzkali geschmolzen, die Schmelze in schwefelsäurehaltendem Wasser gelöst und die Lösung der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt neben Spuren von Ameisensäure, eine ansehnliche Menge von Essigsäure.

Der Destillationsrückstand wurde von einigen dunklen Harzklümpchen durch Filtriren getrennt und mit Aether geschüttelt. Der Aetherauszug wurde der Destillation im Wasserbade unterworfen, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung gefällt. Die von dem Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung gefällt. Diese Fällung wurde mit dem früher erhaltenen Bleisalze vereinigt. Die von dem Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthielt kein Phloroglucin oder Isophloroglucin, sondern nur Spuren von Aescylsäure (Protocatechus.), die aus dem Bleisalze leicht rein dargestellt werden konnte.

Das rothe Spaltungsproduct des Weichselroth zerfällt also durch Aetzkali in Essigsäure und Aescylsäure.

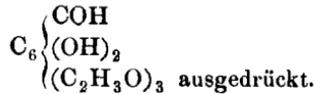
Das rothe Spaltungsproduct entsteht, wie schon weiter oben angedeutet wurde, neben einem Kohlenhydrat. Man kann sich von der Bildung desselben leicht überzeugen. Wird die mit Schwefelsäure versetzte wässrige Lösung des rothen Farbstoffes längere Zeit im Sieden erhalten, während ein Strom von Kohlensäure hindurchstreicht, dann zum Erkalten gestellt und vierundzwanzig Stunden an einem kühlen Orte stehen gelassen, von dem Ausgeschiedenen abfiltrirt und mit kohlen-saurem Baryt versetzt, vom schwefelsaurem Baryt abfiltrirt und das Filtrat über Schwefelsäure in der Leere verdunstet, so bleibt ein Rückstand, aus dem durch Zusatz von Alkohol ein Niederschlag

von Zuckerbaryt fällt, der sich im Wasser löst und durch Verdunsten dieser Lösung im Vacuo als weisse, amorphe, spröde Masse zurückbleibt. Weder die Barytverbindung noch der Zucker konnten krystallisirt erhalten werden. Er reducirt Fehling'sche Flüssigkeit so leicht wie Traubenzucker.

Diese Daten sprechen dafür, dass der rothe Farbstoff der Weichseln  $= C_{37}H_{50}O_{25}$ , anzusehen ist als eine Verbindung von  $C_{13}H_{12}O_6 + 2(C_{12}H_{22}O_{11}) - 3 OH_2$ .

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure sollte demnach  $C_{13}H_{12}O_6$  und  $2(C_{12}H_{22}O_{11})$  gebildet werden\*). Aber das Kohlehydrat  $C_{12}H_{22}O_{11}$  zerfällt unter Aufnahme von  $OH_2$  in  $2(C_6H_{12}O_6)$  und aus  $2(C_{13}H_{12}O_6)$  entsteht unter Austritt von  $OH_2$  die Verbindung  $C_{26}H_{22}O_{11}$ .

Der Bestandtheil  $C_{13}H_{12}O_6$  ist seiner Zersetzung in Essigsäure und Aescylsäure durch Alkali zufolge ein dreifach acetylirter Aescylsäurealdehyd und seine Zusammensetzung durch die Formel.



In allen Eigenschaften sowie in der Zusammensetzung herrscht eine ausserordentliche Aehnlichkeit zwischen den rothen Körpern, welche aus dem Farbstoff der Weichseln einerseits und dem Gerbstoff der Rosskastanien andererseits durch Einwirkung von Mineralsäuren in der Wärme entstehen. Beide sind Derivate des Aescylaldehydes, der rothe Körper aus Kastaniengerbstoff ist die Phloroglucinverbindung dieses Aldehydes, der hier in Rede stehende Körper enthält ~~um~~  $C_6H_6O_3$  mehr als der Aldehyd der Aescylsäure, als ob Phloroglucin zu seinen Elementen hinzugetreten wäre, was jedoch nicht der Fall ist, da aus dem Vorhergesagten sich ergibt, dass 3 H durch 3  $(C_2H_3O)$  ersetzt sind.

Es geht aus den angegebenen Versuchen mit Sicherheit hervor, dass der rothe Farbstoff der Weichseln als Derivat des Aescylsäurealdehydes ein Product der Umwandlung des Gerbstoffes ist, der sich in den unreifen Früchten findet und den zusammenziehenden Geschmack derselben verursacht. Das Chlorophyll hat keinen Antheil an der Bildung des rothen Farbstoffes. Die Annahme besonderer Chromogene in den unreifen Früchten ist überflüssig. Wie bei den Weichseln wird es sich bei anderen Früchten finden. Der rothe Farbstoff der Weichseln scheint in vielen anderen Früchten vorzukommen. Der Farbstoff der Früchte von *Sambucus nigra* scheint da-

\*) Ob das Kohlehydrat  $C_{12}H_{22}O_{11}$  Rohrucker und somit das daraus entstehende  $C_6H_{12}O_6$  Invertzucker sei, konnte wegen zu geringer Menge von Material nicht entschieden werden.

mit identisch zu sein. Zerquetschte reife Früchte von *Sambucus nigra* geben an Aether soviel Chlorophyll ab, als unreife. Der rothe Farbstoff, der in Aether unlöslich ist, gibt mit Blei eine blaue Verbindung, aus welcher er abgeschieden werden kann. Das Chlorophyll hat auch hier keinen Antheil an der Bildung des rothen Pigmentes beim Reifen der Früchte.

## Correspondenzen.

75. O. Meister, aus Zürich am 8. März.

Sitzung der „Chemischen Harmonika“ vom 1. März 1870.

Hr. Prof. Wislicenus theilte einige Beobachtungen mit über die Umwandlungen des Natriumsalzes der aus  $\beta$ Jodpropionsäure dargestellten  $\beta$ Oxypropionsäure (Hydracrylsäure). Dieses von ihm früher (Zeitschrift f. Chemie 1868, pag. 684) beschriebene Salz  $C_3H_5NaO_3$  schmilzt bei  $142-143^\circ$  und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch; bei etwa  $170^\circ$  bläht es sich auf und verliert schneller bei  $220-250^\circ$  ein Molekül Wasser, so dass ein Salz von der Formel des Natriumacrylates  $C_3H_3NaO_2$  zurückbleibt. Dasselbe ist jedoch mit letzterem nicht identisch. Mit Wasser vermischt, erwärmt es sich beträchtlich und liefert ein luftbeständiges Salz nach der Gleichung  $2C_3H_3NaO_2 + H_2O = C_6H_6Na_2O_5$  (im Vacuum getrocknet), welches bei  $100-170^\circ$  nicht an Gewicht verliert und erst bei höherer Temperatur wieder in das Salz  $C_3H_3NaO_2$  übergeht. Das Wasser-Additionsprodukt könnte das Salz einer Dimilchsäure oder das einer Hexacarbonidsäure sein — in letzterem Fall würde das ursprüngliche Natriumsalz die Formel  $C_6H_6Na_2O_4$  haben. Da indessen durch Erhitzen mit wässriger Jodwasserstoffsäure  $\beta$ Jodpropionsäure regenerirt wird, so ist die erstere Annahme die am meisten berechtigte.

Da der Vortragende in einigen Tagen eine ausführlichere Mittheilung über diesen Gegenstand an die Deutsche Chemische Gesellschaft abgehen zu lassen beabsichtigt, so begnüge ich mich mit diesem kurzen Referate und erwähne nur noch, dass Hr. Wislicenus das dem Natriumacrylat isomere Salz als Natriumparacrylat bezeichnet und für dasselbe die Structurformel

