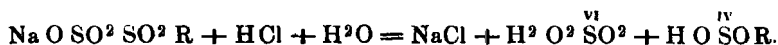


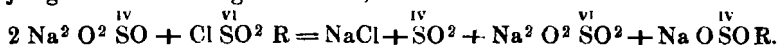
lung der Sulfonsäuren, die noch fehlenden gepaarten Unterschweifelsäuren zu erhalten, deren Entstehung in dieser Weise allerdings viel wahrscheinlicher war, als in der von Otto (Ann. 145,25) vorgeschlagenen durch Oxydation der gepaarten schwefligen Säuren mittelst Mangansuperoxyd. (Nur die einfach wirkende Säure — das freie Sulfurylradical — kann in dieser Weise durch Vermittelung des Metalloxydes sich selbst binden). Nach Strecker's Methode konnte der Vorgang sein:



und bei Zusatz von Salzsäure:



Das durch Alkohol ausziehbare Product der ersten Einwirkung habe ich jedoch noch nicht mit genügender Sorgfalt untersucht, und muss also bis auf weiteres unentschieden lassen, ob die gepaarten Unterschweifelsäuren unter den gegebenen Umständen, so wie überhaupt, wirklich existenzfähig sind oder nicht — d. h. ob das schwefligsaure Salz hier in derselben Weise wie auf Chloride der Kohlenstoffradicale wirkt, oder einfach das gepaarte Radical der Schwefelsäure zu demjenigen der schwefligen reducirt, nach der Formel:



Auch so aufgefasst ist die Reduction nicht ohne Interesse.

Ebenso muss ich noch unentschieden lassen, ob die oben besprochene Methode zur Darstellung gepaarter Unterschweifligsäuren und gepaarter Polythionsäuren anwendbar ist oder nicht. Jedenfalls scheidet sich bei Behandlung von Sulfonchloriden mit mehrfach Schwefelkalium viel Schwefel ab, und das farblose Salz hat die äusseren Eigenschaften der gepaarten unterschweifligsauren Salze. Möglicherweise existiren die gepaarten Polythionsäuren nur in der Form von Anhydriden eines vorzüglich symmetrischen Baues. Weitere Versuche werden darüber entscheiden.

Lund, Ende November 1870.

**274. E. Lenssen: Chemische Untersuchung der Beeren der Berberis vulgaris, und das Vorkommen von Essigsäure (nach Hermbstädt\*) in denselben.**

(Eingegangen am 14. December.)

Die Früchte der Berberis vulgaris wurden am 8. September d. J. abgepflückt und nach der Methode von Fresenius \*\*) untersucht. — Die Beeren waren beinahe vollreif, hochroth. — 50 Grm. abgewogen, zerdrückt, gepresst und auf das Colatorium gebracht, gewaschen,

\*) Erdm. Journ., Bd. 17, S. 225.

\*\*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 107, S. 219.

wieder zerdrückt und mit Wasser behandelt, bis Lacmuspapier nur noch kaum bemerklich reagirte, gaben 1000 CC. Filtrat, die löslichen Bestandtheile enthaltend. Die Untersuchung des Filtrats ergab:

1. Säurebestimmung mittelst titrirter Natronlauge (100 CC. derselben 7.217 Grm. Aepfelsäurehydrat entsprechend). 10 CC. Natronlauge neutralisirten 218.0 CC. Filtrat, entsprechend 6.62  $\frac{1}{2}$  Aepfelsäurehydrat.

2. Zuckerbestimmung: 20 CC. titrirter Cyanquecksilberlösung (entsprechend 0.05 Grm. Traubenzucker) erforderten 28.0 CC. Filtrat. Hiernach berechnet sich 3.57  $\frac{1}{2}$  Traubenzucker.

3. Bestimmung des Gesamtstückstandes des Löslichen: 200 CC. Filtrat wurden in der Platinschale abgedampft, der Rückstand bei 100° C. getrocknet, bis sich constantes Gewicht zeigte = 1.3035 Grm. d. i. 13.03  $\frac{1}{2}$  fester Rückstand.

4. Aschebestimmung: Obiger Rückstand von 200 CC. eingeäschert, gab 0,0960 Grm. = 0,96  $\frac{1}{2}$  Asche.

5. Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanzen: 200 CC. Filtrat wurden im Wasserbade zur Trockne abgedampft, zur Bestimmung des Stickstoffs mittelst Natronkalk aufgenommen und das Ganze nach der Mischung in ein Verbrennungsrohr gebracht, wo 10 CC. titrirter Schwefelsäure vorgeschlagen waren. (10 CC. Schwefelsäure enthielten 0.4810 Grm. SO<sub>3</sub> und neutralisirten genau 11.16 CC. Natronlauge.) Zurücktitrirt wurden 10.1 CC. Natronlauge, so berechnet sich der Stickstoffgehalt zu 0.0798  $\frac{1}{2}$  und nach dem Verhältniss 15.5:100, berechnen sich somit die stickstoffhaltigen Substanzen zu 0.51  $\frac{1}{2}$ .

Der Gesamtgehalt des Löslichen in Procenten beträgt nach 3) 13.03.

Darin an Traubenzucker . . . . .	3.57 $\frac{1}{2}$ ,
freie Säure . . . . .	6.62 $\frac{1}{2}$ ,
stickstoffhaltige Substanzen . . . . .	0.51 $\frac{1}{2}$ ,
Asche . . . . .	0.96 $\frac{1}{2}$ ,

6. aus der Differenz, = Grm. 1.37, ergaben sich die löslichen Pektinkörper zu 1.37  $\frac{1}{2}$ .

Der unlösliche Theil der 50 Grm. Beeren wurde bei 100  $\frac{1}{2}$  andauernd getrocknet, bis derselbe constantes Gewicht zeigte, und wog derselbe sodann 6.1450 Grm.

Die Kerne wurden von den Schalen mechanisch getrennt und gewogen.

7. Dieselben ergaben 4.0200 Grm. = 8.04  $\frac{1}{2}$  Kerne. Für Cellulose und Pektose blieben somit noch 2.125 Grm.

8. Die Gesamt-Asche des Unlöslichen von 50 Grm. Beeren wog 0,1785 Grm. = 0,357  $\frac{1}{2}$  Asche.

9. Für die Bestimmung der Pektose wurden 50 Grm. Beeren mit wenig Wasser zerquetscht, mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th.

SO<sub>3</sub>HO und 20 Th. HO) versetzt und mehrere Tage bei mässiger Temperatur digerirt, so lange, bis alle Pektose gelöst und die möglichst reine Cellulose, sammt Kernen zurückblieb. Die letzteren wurden sodann mechanisch entfernt. Die Cellulose, bei 100° getrocknet, wog 1.2765 Grm., sonach 2.55% Cellulose. Pektose und Cellulose von 50 Grm. Beeren wogen nach

$$7. = 2.1250 \text{ Grm.}$$

$$\text{Cellulose nach 9.} = 1.2765 \quad -$$

$$10. \quad \text{Sonach Pektose} = 0.8485 \text{ Grm.} = 1.69\% \text{ Pektose.}$$

Die Analyse ergibt für die Früchte der Berberitze folgende Zusammensetzung:

Fruchtzucker . . . . .	3.57
freie Säure . . . . .	6.62
Pflanzeneiweiss . . . . .	0.51
Lösliche Pektinkörper . . . . .	1.37
Asche . . . . .	0.96
Gesamt-Antheil des Löslichen	13.035
Kerne . . . . .	8.04
Schale und Cellulose . . . . .	2.56
Pektose . . . . .	1.69
Asche des Gesamt-Unlöslichen . . . . .	(0.357)
Antheil des Unlöslichen . . . . .	12.290
Wasser . . . . .	74.675
	<u>100.000.</u>

Bei der Untersuchung des Saftes der Beeren konnten Weinsäure und Citronensäure nicht nachgewiesen werden, und wurde deshalb in der Analyse die Säure als Aepfelsäurehydrat ausgedrückt. Eine Angabe Hermbstädt's, wonach der Saft der Beeren der Berberitze freie Essigsäure enthalten soll, fand ich in keinem einzigen Versuche bestätigt. Eine andere flüchtige, aromatische Säure liess sich dagegen erkennen, und erinnerte die deutlich saure Reaction des zuerst übergehenden Destillationsprodukts und die mit ammoniakalischer Silberlösung eintretende flockige Fällung und rasche Bräunung dieses Niederschlags am Licht an das bei der Destillation der Vogelbeeren sich bildende flüchtige Vogelbeeröl<sup>\*)</sup>. Ich muss es dahin gestellt sein lassen, ob diese neue Säure identisch mit der Vogelbeersäure ist.

Die Analyse der Beeren der Berberitze zeigt einen sehr hohen Gehalt an freier Säure und einen verhältnissmässig niederen Gehalt an Pektinkörpern.

Da die Beeren nur Aepfelsäure enthalten, so bieten sie ein geeignetes Material für die Darstellung dieser Säure dar, sind beispiels-

<sup>\*)</sup> A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. u. Pharm., 110, 128.

weise geeigneter als die Vogelbeeren, welche meist zur Darstellung der Aepfelsäure empfohlen werden. Beeren dieser letzteren, welche am 10. October d. J. gepflückt waren, enthielten nach einer vorgenommenen Bestimmung 1.58  $\frac{q}{p}$  Aepfelsäurehydrat. Hiermit stimmt die Angabe Winklers \*) überein, wonach 22.7 Th. Vogelbeeren 1 Th. äpfelsaures Bleioxyd lieferten, also 1.50  $\frac{q}{p}$  Aepfelsäurehydrat enthielten.

**275. W. Knop: Einige weitere Mittheilungen über Spaltungsproducte der Eiweisskörper.**

(Eingegangen am 18. December.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt, dass die Substanz, welche bei der Auflösung von Eiweiss in Weinschwefelsäure und den verwandten sauren Aethern entsteht, mit Chlor und Brom in Wasser unlösliche Körper gäbe, die einer weiteren Untersuchung werth zu sein schienen. Ich habe seitdem bei Fortsetzung der Arbeit einige Resultate erhalten, welche sich präziser ausdrücken lassen als die früheren, auch den Weg der Darstellung der Substanz, von der man bei der Untersuchung ausgeht, noch vereinfachen können, so dass ich Veranlassung nehme, meine vorläufigen Mittheilungen über diesen Gegenstand noch durch folgende Bemerkungen zu erweitern.

Zur Umwandlung eines Eiweisskörpers befeuchtet man 200 Grm. des Pulvers desselben mit Chloroform und übergiesst es darauf sogleich mit 300 Cub. Centimeter Schwefelsäurehydrat, mischt gut, und lässt 12—24 Stunden stehen. Die Eiweisssubstanz ist nun zu einer Gallere aufgequollen, die sich in 300 Cub. Cent. Wasser, Holzgeist Weingeist oder Fuselöl in kurzer Zeit löst, wenn man das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Ob die mit Wasser und den einzelnen Alkoholen erhaltenen Lösungen dasselbe Umwandlungsproduct enthalten, habe ich noch nicht untersucht, bisher habe ich meistens Weingeist zur Verdünnung der schwefelsauren Masse angewandt.

Nach vollständiger Lösung der Gallere in der Schwefelweinsäure verdünnt man mit 400 Cub. Centim. Wasser, und erhält die Mischung in offener Schale mehrere Tage auf einer Temperatur zwischen 90 und 95°, indem man das verdunstete Quantum Aether, Weingeist und Wasser durch ferneren Zusatz von Wasser wieder ersetzt. Auf solche Weise scheint die überschüssige Schwefelweinsäure vollständig zerlegt und beseitigt zu werden.

Darauf verdünnt man den Rückstand mit vielem Wasser, sättigt mit Kalkhydrat, erhitzt mit Thierkohle, und fällt mit (50 Gramm) Barythydrat alle Schwefelsäure, die noch an Kalk gebunden ist, aus. Das Filtrat enthält, als erstes Spaltungsproduct Ammoniak. Es

\*) Jahrb. f. pract. Pharm. 1. 13.