Verfahren anwandte. Das Decoct der Rinde wurde mit basisch essigsaurem Blei gefällt, die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit theils durch Schwefelsäure, theils durch Schwefelwasserstoff vom Bleigehalt getrennt, und dann verdunstet. Man erhielt ein braunes hygroskopisches nicht bitterschmeckendes Extract, welches in wenig Wasser gelöst und mit vielem Alkohol versetzt wurde, worauf sich nach einiger Zeit eine braune fast geschmacklose Materie absetzte; die davon getrennte Flüssigkeit wurde zur Syrupsconsistenz eingeeengt, wodurch eine körnige Masse zurückblieb, die durch Abwaschen mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wurde.

Die Krystalle sind lange, weisse, seidenartig glänzende Nadeln, in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich, und scheinen mit Säuren und Alkalien sich nicht verbinden zu können. Sie haben einen sehr wenig bitteren Geschmack und sind im Wasser und Alkohol weniger löslich, als das oben erwähnte Crataegin.

Ueber das Rhamnin, ein krystallisirbares Princip in den Kreuzdornbeeren;

vom

Apotheker Fleury

zu Pontoise.

Man nimmt im Allgemeinen als Bestandtheile der Kreuzdornbeeren an eine färbende Materie, eine Säure, Gummi, Zucker und eine stickstoffhaltige Substanz *). Wird der Saft der Beeren mit Aether und namentlich

*) Der Saft der Kreuzdornbeeren (*Baccae Rhamni cathartici*) ist früher von A. Vogel untersucht, später von Hubert, s. diese Zeitschr. I. R. Bd. XXXIV. S. 142. Letzterer fand darin Essigsäure, Apfelsäure; einen bitteren ekelhaft schmeckenden Stoff, der wahrscheinlich der wirksame Bestandtheil und dem Cathartin ähnlich; einen grünen zur Zeit der Reife roth werdenden Farbstoff, durch die darin stattfindende Entwicklung der Säuren; einen braunen Farbstoff, der beim Gähren verschwindet, und Zucker. Hubert giebt dem durch Gährung erhaltenen Saft zur Bereitung des *Syrup. Spin. cerv.* den Vorzug vor dem ausgepressten, worin ihm viele Praktiker beistimmen. Br.

mit Terpentinöl behandelt, so werden diese beiden Flüssigkeiten gelb gefärbt.

Der Saft reifer Früchte wurde zur Syrupscosistenz abgeraucht; er besitzt einen zuckrigen bitteren Geschmack und gährt nicht mehr, wenn man ihn auch mit Hefen versetzt und einer angemessenen Temperatur unterwirft; man erhält hierdurch einen sehr wirksamen und wohlfeilen Saft, weil man keinen Zucker zusetzen braucht, und man dem durch Auspressen erhaltenen Saft die mehrmals wiederholte Auskochung des Marks der Früchte zusetzen und das Ganze zur Syrupscosistenz abrauchen kann, denn nach Soubeiran enthält das Mark eine ziemliche Menge der abführend wirkenden Substanzen zurück.

Meine Absicht bei den nachfolgenden Versuchen beschränkt sich darauf, einige Worte über die krystallisirbare Substanz der Kreuzdornbeeren zu sagen, welche bis jetzt die Aufmerksamkeit nicht auf sich gezogen hat, und die ich in Folge der oben angeführten Bemerkung Soubeiran's untersucht habe.

Diese krystallisirbare Substanz, welche man *Rhamnin* nennen kann, existirt in dem Mark der Kreuzdornbeeren wie in dem Saft derselben, aus welchem letztern sie sich absondert bei seiner Bereitung oder nach kürzerer oder längerer Zeit. Es ist die Substanz, welche man oft in voluminösen Krumen, in kleinen Körnern oder blumenkohlähnlichen krystallinischen Gruppen oder feinen Nadeln in den Standgefäßen des *Syrup. Spin. cerv.* wahrnimmt. Sie besitzt eine blaßgelbe Farbe, einen eigenthümlichen wenig ausgezeichneten Geschmack, einigermassen nach Mehls Teig, geht nicht in geistige Gährung über, ist in Aether und kaltem Alkohol unlöslich, in kochendem Alkohol leichtlöslich, indem sie den Alkohol wie Mannit unter denselben Umständen zurückhält. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich und bläht sich darin nicht auf, beim Kochen aber schwillt sie im Wasser sehr auf und absorbiert davon eine große Menge.

In Kali löst sie sich mit schöner safrangelber Farbe auf und mit Entwicklung eines zuckrigen Geschmacks; von Ammoniak, basisch kohlen saurem Kali und basisch kohlen saurem Natron wird sie ebenfalls mit schöner gelber Färbung aufgelöst; setzt man diesen Auflösungen einige Tropfen Schwefelsäure zu, so entfärbt sich die Flüssigkeit sogleich und das Rhamnin wird abgeschieden.

Verdunstet man die Auflösung des Rhamnins in Kali, so erhält man eine braune auf dem Bruch glänzende Masse, welche die Feuchtigkeit der Luft wenig anzieht; eine kleine Menge dieser Materie färbt eine große Masse Wasser gelb.

Salpetersäure löst in der Kälte das Rhamnin auf, und färbt sich dadurch dunkelbraun; durch Verdünnen behält die Auflösung ihre Farbe und das Rhamnin bleibt aufgelöst. Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Rhamnin in der Kälte ebenfalls auf, färben sich damit aber stark braun; werden diese Auflösungen mit Wasser verdünnt, so behalten sie ihre Farbe nicht, und das Rhamnin wird abgeschieden. Verdünnte Schwefelsäure löst das Rhamnin in der Wärme auf, läßt es aber beim Erkalten wieder fallen.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Rhamnin beim Kochen ist sehr merkwürdig, denn es bilden sich dadurch drei Substanzen: Oxalsäure, eine bittere gelbe Materie, die Picrinsäure zu sein scheint, und endlich eine bittere Materie, die man für eine neue Substanz halten möchte. Wird Salpetersäure mit Rhamnin erhitzt, so färbt sie sich dunkelbraun; eine Secunde darauf entfärbt sich die Substanz merklich, und bei fortgesetztem Erhitzen wird sie bald blafsgelb. Durch Abrauchen der Auflösung erhält man eine krystallinische Masse, die sich in Wasser größtentheils und mit schön gelber Farbe auflöst; der ungelöste Theil erscheint in Form eines Pulvers oder gelber Filamente, von anhaltend sehr bitterm Geschmack. Wenn die Verdunstung weit fortgesetzt wurde, und man setzt schnell kaltes Wasser hinzu, so bildet sich eine Menge kleiner gelber Krystalle, und der aufgelöste Theil besteht meist aus Oxalsäure. Die von der Oxalsäure und der bittern Materie unabhängigen Krystalle haben folgende Eigenschaften: sie bilden gelbe kurze farnkrautförmig gruppirte nadelförmige Krystalle; in kaltem Wasser sind sie schwerlöslich, in warmem leichtlöslich. Die Auflösung verändert Kali-, Eisen- und Kupfersalze, Alaun, essigsaures Bleioxyd, Chlorbaryum, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid nicht. Durch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure werden die Krystalle entfärbt, behalten aber dieselbe Krystallisationsart. In Ammoniak sind sie leichtlöslich mit safrangelber Färbung; läßt man die Auflösung an der Sonne verdunsten, so scheidet sie sich in zwei Theile; der eine krystallisirt in langen goldgelben Nadeln, der andere bildet eine unkrystallisirte orange gelbe Masse.

Zur Darstellung des Rhamnins werden noch mehr Methoden als die von mir angewandte dienen können, denn man erhält darnach sehr wenig. Mein Verfahren ist folgendes:

Man läßt die noch etwas grünen Kreuzdornbeeren auspressen, das Mark mit Wasser auskochen und das colirte Decoct erkalten; nach einigen Tagen setzt sich dann eine krystallinische blumenkohlähnliche Masse ab; man läßt das Mark zwei bis dreimal auskochen, bei jeder Operation erhält man eine neue Quantität Rhamnin, welches man zusammen auf Leinwand sammelt und ausdrückt. Die vorher so voluminöse Masse wird hierdurch auf eine Kleinigkeit zurückgeführt. Man behandelt die Substanz mit kochendem Alkohol und läßt heiß filtriren, worauf das Rhamnin beim Erkalten auskrystallisirt. Zur völligen Reinigung kann man es auch noch mit gewaschener Thierkohle behandeln.

Während der Gährung des Kreuzdornbeerensaftes sammelt sich eine gewisse Menge Rhamnin auf der Oberfläche der Flüssigkeit, welches man aber wie das mit dem Mark erhaltene reinigen kann. Uebrigens erhält man aus dem Saft weniger und unreineres Rhamnin als durch Auskochen des Markes. (*Journal de Pharmacie XXVII. 666.*)

Zweiter Abschnitt.

Centralbericht. Proteinverbindungen.

Mehre Verbindungen der Proteinschwefelsäure *) hat Mulder einer Untersuchung unterworfen. Die Säure wurde durch Behandlung von gereinigtem Käsestoff mit concentrirter Schwefelsäure, Auswaschen u. s. w. dargestellt. Die reine Säure wurde in Ammoniak gelöst, der Ammoniaküberschuß durch Abdampfen entfernt und die Auflösung dieser Verbindung mit den entsprechenden Metallsalzen zersetzt.

Das *proteinschwefelsaure Silberoxyd* zeigte folgende Zusammensetzung:

*) S. dieses Archiv 2 R. Bd. XXV. 202.