kommt zu einer stürmischen Gasentwicklung. Das entweichende Gas enthält Kohlensäure und viel Stickoxydgas.

Bei der Behandlung des Nitromannits mit Schwefelammonium tritt eine lebhafte Reaction ein; der Schwefelwasserstoff schien reducirend zu wirken, doch konnte kein bestimmt characterisirtes Product hierbei erhalten werden.

Knop ist der Ansicht, daß nach den jetzt vorliegenden Versuchen die Formel des Mannits unzweifelhaft: $C_6 H_7 O_6$, oder vielmehr die doppelte: $C_{12} H_{14} O_{12}$ sey. Er giebt folgende Tabelle der mit Bestimmtheit erwiesenen Mannitverbindungen:

Nitromannit	$C_{12} H_8 O_6, 6 (NO_3)$
Mannitschwefelsäure . .	$C_{12} H_8 O_6, 6 (SO_3) + 3 HO + 3 HO$
Mannitschwefelsaure Salze	$C_{12} H_8 O_6, 6 (SO_3) + 3 HO + 3 MO$
Ameisensaurer Mannit .	$C_{12} H_8 O_6, (2 C_2 HO_3 + 4 HO)$
Mannit	$C_{12} H_8 O_6, 6 (HO).$

(Pharm. Centralblatt 1849, S. 801 und 1850, S. 49.)

Ueber das Githagin; von E. A. Scharling.

(Aus: Oversigt over det Kongl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger. No. 5—6, 1849, p. 96.)

Schon vor ungefähr 17 Jahren nahm ich eine Untersuchung der Samen der Kornrade, *Agrostemma Githago*, vor. Die Abhandlung darüber wurde aber weder damals, noch späterhin gedruckt, zunächst aus dem Grunde, weil es mir an hinreichendem Materiale fehlte, um Eigenschaften, Zusammensetzung, Verbindungen und Verwandlungen eines von mir gefundenen eigenthümlichen und *Agrostemmin* genannten Bestandtheils in

genügender Weise aufklären zu können. Auch würde ich jetzt noch nichts über die damals ausgeführte Untersuchung veröffentlichen, wenn nicht ein anderer Chemiker, Schulze, im Archiv der Pharmacie, LV und LVI, zwei Bereitungen eines Körpers in der Kürze mitgetheilt hätte, welchen er aus dem Samen der Kornrade ausgeschieden und ebenfalls Agrostemmin genannt hat. Da also auch die Aufmerksamkeit Anderer auf die Untersuchung der Bestandtheile dieser Samen gerichtet worden ist, so glaube ich, wenigstens einen Auszug aus meinen früheren Versuchen nicht länger mehr zurückhalten zu dürfen, zumal meine Resultate in mehreren Beziehungen von denen von Schulze abweichen.

Agrostemma Githago ist seit den ältesten Zeiten als eine schädliche Pflanze angesehen worden, und über die giftigen Wirkungen, welche der Same dieser Pflanze auf verschiedene Thiere ausübt, finden sich in verschiedenen botanischen Schriften viele Erfahrungen angeführt. Weniger bekannt ist es, dafs die zu Mehl gemahlenen und mit Wasser angemischten Samen zum Reinigen von weissen wollenen Zeugen dienen können, und dafs sie eine lebhaftere Gährung bewirken, wenn sie in bedeutender Menge dem Korn beigemischt sind, welches am gewöhnlichsten zur Bereitung von Branntwein angewandt wird. Um diese letztere Eigenschaft genauer zu untersuchen, nahm ich vor ungefähr 17 Jahren (Oversigt over det Kongl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger etc. fra 31. Mai 1831 til 31. Mai 1832, p. 27) eine Analyse des Samens der Kornrade, sowie auch einige Gährungsversuche vor, in Folge welcher ich die lebhaftere Gährung, welche die Samen bewirken können, dem darin vorhandenen Pflanzenleim zuschrieb. Die giftigen Wirkungen des Samens wurden in erhöhtem Grade an einem eigenthümlichen Körper erkannt, welchen ich zur Unterscheidung von Schulze's Agrostemmin nun *Githagin* nenne.

Das Githagin ist in den Samen gemengt enthalten mit fettem Oel, Pflanzenleim, Zucker, Gummi, Stärke, Pflanzen - Eiweifs,

gewöhnlichen Salzen, wie sie in den meisten Pflanzen gefunden werden und mit verschiedenen anderen nicht genauer bestimmten Körpern. Zur Darstellung des Githagins sind verschiedene Methoden angewandt worden, wovon ich hier nur einige anführen werde. Der zu Mehl gemahlene Same wird vorsichtig getrocknet und dann mehrere Male mit Aether digerirt, um fettes Oel aus-zuziehen. Der Rückstand wird mit Alkohol von 92° Tr. digerirt, wodurch theils noch Oel und theils der in dem Mehl zurück-gebliebene Aether entfernt wird. Nach dieser Behandlung wird das Mehl mehrere Male mit Weingeist von 84° Tr. ausgekocht, die Abkochungen filtrirt und dann einer Destillation unterwor-fen, um den Alkohol davon abzuschneiden. Der Rückstand wird völlig eingetrocknet und nun mit siedendem Alkohol von 92° Tr. ausgezogen. Die Lösungen werden so warm wie möglich filtrirt und zum Abkühlen hingestellt. Dabei scheidet sich ein weißer Körper ab, welcher unreines Githagin ist. Aus der darüber stehenden Flüssigkeit scheidet absoluter Alkohol noch einen Theil Githagin ab. Dieses Githagin wird gesammelt, getrocknet und in Wasser aufgelöst, wobei sich ein Körper abscheidet, den ich für eine Art von Pflanzenleim halte. Die davon abfiltrirte Lösung wird mit einer Lösung von Bleizucker versetzt, wodurch sich ein Niederschlag bildet, der abfiltrirt wird, worauf man die davon abgelaufene Flüssigkeit vollständig mit basisch essigsaurem Blei-oxyd ausfällt. Hierdurch wird eine Verbindung von Githagin mit Bleioxyd niedergeschlagen, welche man sorgfältig auswäscht, dann mit Wasser anrührt und durch Schwefelwasserstoff zer-setzt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis wird die wasser-klare Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet. Bei einem gewissen Punkte bemerkt man dabei die Bildung einer gallertartigen Masse*).

---

*) Nach dem Trocknen zeigte sich dieser Körper unter einem Mikro-scope als ein mechanisches Gemenge von einem organischen Körper und Salzkristallen, und er liefs beim Verbrennen auf Platinblech eine reichliche Menge von Asche.

Dann wird die Verdunstung unterbrochen, die Masse nach dem Erkalten filtrirt und die filtrirte Flüssigkeit weiter verdunstet oder über Schwefelsäure hingestellt, um einzutrocknen. Das so erhaltene Githagin bildet eine spröde, gunmiähnliche, gelbbraune Masse. Durch Ausfällen einer concentrirten Lösung in Wasser mit starkem Alkohol erhält man das Githagin als eine weisse, stärkeähnliche Masse.

Eine andere Bereitungsmethode bestand darin, dafs ich das aus dem Samen mit Weingeist bereitete Extract in Wasser auflöste und die filtrirte Lösung mit gebrannter Magnesia kochte. Die Lösung wurde dann wieder abfiltrirt, bis zum Syrup verdunstet und mit Alkohol ausgefällt. Das so erhaltene Githagin wurde in siedendem Weingeist von 93° aufgelöst und die Lösung erkalten gelassen, wobei es sich abschied. Das so erhaltene Githagin liefs immer wenig magnesia-haltige Asche zurück.

Ein ähnliches Resultat wurde erhalten, als ich die wässerige Lösung des Kornrade-Samens mit schwefelsaurem Kupferoxyd fällte und den Niederschlag abfiltrirte. Die davon abgelaufene Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff von Kupfer befreit, und um nach dem Filtriren die Schwefelsäure daraus wegzuschaffen, wurde sie mit einem Ueberschufs von kohlsaurem Baryt digerirt. Um dann die Barytsalze so vollständig wie möglich abzuscheiden, wurde die Flüssigkeit mit Weingeist vermischt und dann filtrirt. Diese Flüssigkeit wurde dann entweder nach gehöriger Concentrirung mit starkem Weingeist ausgefällt, oder zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit starkem Alkohol von 93° Tr. ausgekocht, worauf sich das Githagin beim Erkalten abschied; aber in diesem Fall enthielt es immer ein wenig Baryt.

Das beim Erkalten einer weingeistigen Lösung ausgeschiedene oder durch absoluten Alkohol aus einer Lösung niedergeschlagene Githagin bildet nach dem Trocknen gröfsere oder kleinere Stücke, welche im Ansehen und in Betreff der Sprödigkeit der Stärke ähnlich sind, aber theilweise einen der Seide ähnlichen Glanz

haben und unter einem starkwirkenden Mikroskop einen krystallinischen Bruch zeigen. Wird es mehrere Stunden lang der Einwirkung eines trocknen und $+ 100^{\circ}$ warmen Luftstroms ausgesetzt, so bietet es beim Erkalten ein interessantes Phänomen durch die Heftigkeit dar, mit welcher die größeren Stücke platzen und in kleinere Stücke zerspringen. Bei dem Versuche, ob sich dabei das Gewicht verändert habe, wurde die Wagschale durch die Heftigkeit, mit welcher sich die Stücke von einander trennten, in eine schwingende Bewegung gebracht und unzählige kleine Stücke davon aus der Schale, worin das Githagin gewogen werden sollte, geworfen.

Wird eine Lösung des Githagins in Weingeist oder in Wasser zur Trockne verdunstet, entweder im luftleeren Raume oder unter einer mit Schwefelsäure gesperrten Glocke, so erhält man eine klare, etwas gelbbraune, dem arabischen Gummi ähnliche Masse, welche unter einem Mikroscope amorph erscheint. Nur ein Mal habe ich wirkliche Krystalle von dem Githagin erhalten, als ich eine Lösung desselben in Weingeist ein Jahr lang in einem Cylinderglase hatte stehen gelassen, welches zur Verhinderung eines raschen Verdunstens mit Druckpapier und einem Trichter bedeckt war. An der Spitze des Trichters fand sich nach der angeführten Zeit eine kleine Quantität nadelförmiger Krystalle, welche beim Glühen keine Spur von Asche zurückließen.

Im trocknen Zustande kann das Githagin mehrere Jahre lang aufbewahrt werden, ohne so viel Feuchtigkeit aufzunehmen, daß es seine Sprödigkeit und leichte Pulverisirbarkeit verliert. Von kaltem und siedendem absolutem Alkohol und Aether wird es nicht merklich aufgelöst. Dagegen löst es sich in siedendem Weingeist von 93° Tr. und beim Erkalten scheidet sich nur ein Theil daraus wieder ab. Schwächerer Weingeist löst es leicht auf und Wasser noch leichter.

Das Githagin hat keinen Geruch, so lange es feste Form besitzt, dagegen hat die Lösung desselben in Wasser, welche

beim geringsten Schütteln sehr stark schäumt, einen widrigen ekelhaften Geruch. Der Geschmack ist anfänglich kaum zu bemerken, aber allmählig bemerkt man nachher ein unangenehmes Brennen im Gaumen. Kommt ein Tropfen der Lösung in Wasser in's Auge, so wird ein heftig brennender Schmerz darin hervorgebracht und die Pupille erweitert.

Auf Pflanzenfarben hat weder die Lösung in Wasser, noch die in Alkohol eine bemerkbare Einwirkung. Wiewohl das Githagin geringe Mengen von verdünnten Säuren aufnimmt, so scheint es doch keine bestimmte chemische Verbindungen damit einzugehen. — Concentrirte Schwefelsäure bringt eine ähnliche rothe Färbung mit Githagin hervor, wie die mit Salicin, aber die Ränder der Flüssigkeit sind etwas bläulich. Läßt man die rothe Flüssigkeit an der Luft stehen, so verschwindet allmählig die rothe Farbe und es kommt dafür eine blaugrüne hervor, welche noch nach 24 Stunden sehr kenntlich ist. Kocht man das Githagin mit einem Gemisch von Weingeist von 85° und etwas verdünnter Schwefelsäure, so erhält man allmählig und in dem Maasse, wie der Alkohol verdunstet, eine gallertartige Masse, welche sich nur unvollständig in einer großen Menge siedenden Wassers auflöst, die aber sehr leicht von Weingeist aufgelöst wird. Kocht man 1 Theil Githagin mit 6 bis 8 Theilen concentrirter Salpetersäure, so findet eine lebhafte Entwicklung von rothen Dämpfen statt, und wenn sich diese am stärksten gezeigt haben, so scheidet sich ein fester gelber Körper ab, welcher auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Dieser Körper ist fast unauflöslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist; wird diese Lösung verdunstet, so scheidet sie einen gelben unkrystallisirten Körper ab. Ammoniak färbt die Lösung in Weingeist gelbbraun, ohne die Flüssigkeit zu trüben. Durch eine genauere Untersuchung der sauren Flüssigkeit, aus welcher sich der oben erwähnte Körper abgeschieden hatte, fanden sich darin Oxalsäure und etwas salpetersaures Ammoniak.

Beim Verbrennen des Githagins auf Platinblech wurde fast immer ein wenig Asche erhalten, deren Bestandtheile nach den Mitteln wechseln, die zur Darstellung des Githagins angewandt wurden. Beim Erhitzen in einem an dem einen Ende geschlossenen Glasrohrs entwickelt es eine erkennbare Menge von Ammoniak.

Eine Lösung des Githagins in Wasser wird durch basisch essigsaures Bleioxyd und eine Lösung in Alkohol wird durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol gefällt

Dagegen bewirken Platinchlorid, salpetersaures Quecksilberoxyd, Sublimat und Gerbsäure weder gleich, noch nach 24 Stunden einen Niederschlag.

Hierbei muß jedoch bemerkt werden, daß unreines Githagin, wie dieses geradezu durch Einkochen der Flüssigkeit erhalten wird, welche man nach der Zersetzung des Githagin-Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff bekommt, durch Gerbsäure gefällt wird.

Wird die Lösung mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd behandelt, so entsteht ein blaugrüner Niederschlag, aber keine bemerkbare Reduction.

Meine Versuche zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung des Githagins haben noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt, indem die ausgeführten Analysen wohl übereinstimmten, welche mit dem Githagin von einerlei Bereitung angestellt worden waren, aber nicht mit denen, welche mit Githagin von verschiedenen Darstellungen gemacht wurden. Auch konnten noch keine Verbindungen des Githagins mit unorganischen Körpern in so bestimmten Verhältnissen gefunden werden, als nothwendig ist, um danach das Atomgewicht festzustellen.

Die giftigen Wirkungen, welche der Kornradesamen auf das thierische Leben zeigt, besitzt das Githagin in einem erhöhten Grade.

Einige Tropfen der Auflösung von 3 Gran Githagin in 1 Drachme Wasser wirkte auf einen Kanarienvogel gewaltsam ein. Er brach einen weissen Schaum aus dem Schnabel hervor, fiel zusammen und bebte gewaltsam über den ganzen Körper, und am folgenden Morgen war er todt. Beim Oeffnen zeigte sich keiner der inneren Theile entzündet. Die Vorkammer des Herzens war mit Blut gefüllt, das Herz selbst leer. In den Eingeweiden fand sich eine bedeutende Menge von einer gelbgrünen Flüssigkeit, welche auf eine starke Gallenabsonderung hindeutete.

Eine Taube, in deren Schnabel ich des Morgens eine Lösung von $1\frac{1}{2}$ Gran Githagin einspritzte, verlor alle Lust zum Fressen und litt an unwillkürlichen Zuckungen. Nachher bekam sie eine Auflösung von 3 Gran, wodurch die Lebenskraft des Thiers auf's Deutlichste geschwächt wurde. Es liess die Flügel matt herabhängen, die Augen fielen an aus dem Kopfe zu treten und nach einigen Stunden war es todt.

Ein Kaninchen, welchem eine Lösung von 10 Gran Githagin in 1 Drachme Wasser in die Mundhöhle gespritzt wurde, bekam sogleich sehr heftige Zuckungen, das Blut strömte zur Nase und drohte durch die Haut zu brechen. In 5 Minuten war das Thier todt. Beim Oeffnen fand sich kein Schleim in dem Munde; ein wenig Blut war in die Lungen ausgetreten; hier und da zeigten sich hervorstehende braune Flecke; das Herz zeigte sich unbeschädigt.

Um zu erfahren, ob auch fleischfressende Thiere eben so gewaltsam davon ergriffen würden, wurde einer Katze die Lösung von Githagin mit Milch vermischt gereicht; aber wiewohl sie durstig und hungrig war, so rührte sie die Milch kaum an und suchte, was sie davon genommen, unter starkem Schnauben wieder auszuwürgen. Darauf wurden ihr ungefähr 10 Gran Githagin in möglichst wenigem Wasser aufgelöst in den Mund gespritzt; sie fing sogleich an zu schäumen und weissen Schleim hervorzuwürgen. Nach 6 Stunden bekam sie noch eine solche

Portion. Die Wirkung war dieselbe, nur wurden die Augen sehr matt; nach 24 Stunden hatte sich die Katze im Ansehen sehr verändert und sie starb erst den 8. Tag darauf. Beim Oeffnen des Thiers zeigte sich Wasser im Herzen; die Gedärme waren entzündet und zeigten bestimmte Merkmale von Vergiftung.

Zwei junge Pudelhunde bekamen jeder $2\frac{1}{2}$ Gran Githagin, wozu im einen Falle ein wenig Schwefelsäure gesetzt worden war; sie zeigten danach nur einige Anstrengungen zum Brechen. Nachher bekamen beide Hunde grössere Portionen, wodurch sie sich stärker zum Brechen anstrengten, was nach einiger Zeit auch erfolgte. 10 Gran Githagin in 3 Drachmen Wasser aufgelöst, brachten augenblicklich sehr heftiges Brechen bei dem einen Hunde hervor. Nach einigen Stunden, während welchen er sich mehrere Male aufgeworfen hatte, kam er wieder zu sich und befand sich nachher wohl.

Die Versuche mit der Katze und den Hunden wurden auf der Königlichen Veterinärschule angestellt, worin schon früher ähnliche Versuche mit dem Samen der Kornrade vorgenommen worden waren. Werden diese älteren Versuche, welche sich in Rafn's Danmark og Hosteens Flora II, 786 angeführt finden, mit den hier angeführten zusammengehalten, so kann es nicht bezweifelt werden, daß die schädlichen Wirkungen des Kornradesamens auf das thierische Leben zum Theil von dem Githagin hervorgebracht werden.

In welchem Verhältnisse übrigens das hier angeführte Githagin zu dem von Schulze angegebenen Agrostemmin steht, mögen zukünftige Versuche uns aufklären.