aus welcher ersichtlich sein soll, ob die Ansicht gerechtfertigt erscheint dass die Catechusäure den Ausgangspunkt für die verschiedenen den Catechu des Handels zusammensetzenden Stoffe bildet.

Catechusäure,	$C_{32}H_{14}O_{12} + aq.$
Catechugersäure,	$C_{30}H_{14}O_{12},$
Catechuretin,	$C_{28}H_{12}O_{10},$
Catechuretinhydrat,	$C_{28}H_{14}O_{12},$
Oxycatechuretin,	$C_{28}H_{12}O_{12},$
Mimotannihydroretin,	$C_{26}H_{12}O_{10},$
Mimotanniretin,	$C_{26}H_{10}O_{10} + aq.,$
Japoninsäure,	$C_{24}H_{12}O_{10}.$

XVI.

Ueber die Farbstoffe der Rhamnus-Beeren (Persischen-, Avignon- oder Gelbbeeren).

Von

W. Stein.

Seit längerer Zeit damit beschäftigt, eine Methode zur Erkennung und Unterscheidung der Farben auf der Faser zu finden, hatte ich zwar im Allgemeinen ganz befriedigende Resultate erhalten, deren Veröffentlichung später erfolgen wird; es gelang mir jedoch nicht, Quercitrongelb von Beeren-gelb mit Sicherheit zu unterscheiden. Diess veranlasste mich zu einer eingehenderen Untersuchung der Rhamnusfarbstoffe, deren ersten Theil ich hier mittheile.

Um den Stand dieser Angelegenheit übersichtlich darzulegen, gestatte ich mir, einen geschichtlichen Ueberblick vor-auszuschicken, den ich so vollständig zu machen suche, als es mir möglich ist.

Der Erste, welcher die Darstellung eines Rhamnusfarbstoffs versuchte, scheint Fleury gewesen zu sein (dies. Journ. 26, 226). Er allein arbeitete mit frischen Beeren, deren Saft er auspresste, während er durch Auskochen des Pressrückstands mit Wasser etc. einen Farbstoff erhielt, dem er den

Namen *Rhamnin* beilegte. Eine Analyse hat er davon nicht gemacht, und was er über dessen Eigenschaften sagt, stimmt mit keinem der später von anderen dargestellten Farbstoffe vollständig überein, lässt jedoch die grösste Aehnlichkeit mit dem Rhamnetin Gellatly's erkennen.

Nach Fleury hat Kane (Phil. Magazine [3], t. 23, p. 3) die persischen Beeren, jedoch, wie alle Späteren, im getrockneten Zustande, untersucht. Er hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass im Handel zwei in ihrem Aussehen wie in ihrem Bestande verschiedene Sorten derselben vorkommen, wovon er die einen von „olivengrüner“ Farbe für die nicht völlig reifen, die anderen von „dunkelbrauner“ Farbe für die reifen Beeren hält. Die letzteren enthalten vorherrschend nur einen in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen Farbstoff, welcher „extractartig“ und „olivengelb“ ist, und den er deshalb *Xanthorhamnin* nennt. In den ersteren ist zwar das *Xanthorhamnin* ebenfalls vorhanden, neben diesem kommt jedoch noch ein zweiter, in Wasser unlöslicher, in Aether und kochendem Alkohol leicht löslicher Farbstoff vor, welcher wegen seiner goldgelben Farbe *Chrysorhamnin* genannt wurde. Das *Chrysorhamnin* kann in *Xanthorhamnin* übergehen, wenn es unter Luftzutritt mit Wasser in einer Schale gekocht und Alles zur Trockenheit verdampft wird. Kane zog diesen Weg der Darstellung demjenigen aus braunen Beeren vor. Seine Analysen lieferten ihm folgende Zahlen für

	Chrysorhamnin		Xanthorhamnin
	1.	2.	
C	58,23	57,81	52,55
H	4,77	4,64	5,15

Die Abwesenheit des *Chrysorhamnins* in den „braunen Beeren“ bestätigten Binswanger und Winkler (Jahresber. von Liebig und Kopp 1849, p. 488). Diese, auch durch meine eigene Untersuchung festgestellte Thatsache scheint später nicht hinreichend beachtet worden zu sein.

Gellatly nämlich (Chem. Centralbl. 1858, p. 477), welcher später über diesen Gegenstand arbeitete, führt an, dass er durch Ausziehen der Beeren mit Aether kein *Chrysorham-*

nin, sondern nur ein grünes Harz erhalten habe. Alkohol dagegen zog eine leicht in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Substanz aus, welche fast geschmacklos, in Wasser löslich, aber unlöslich in Aether war. Aus ihrer wässerigen Lösung konnte sie nicht wieder in Krystallen abgeschieden werden. Die lufttrockene Substanz enthielt 14,36 bis 14,58 p.C. Wasser, die bei 100° C. getrocknete C 52,10, H 5,78. Da sie sonach mit Ausnahme der Krystallisirbarkeit und Farbe sich von dem Xanthorhamnin Kane's nicht unterschied, behielt er für sie den Namen Xanthorhamnin bei.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegte er dieselbe in „Traubenzucker“ und „Rhamnetin“, welches letztere fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether war und in 100 Th. C 59,40, H 4,38 enthielt.

Es scheint nach dem Allen, dass Gellatly diejenige Art von Beeren unter den Händen hatte, welche Kane als „reife“ bezeichnet. Die Erscheinung, welche er beim Extrahiren mit Aether beobachtete, habe auch ich wahrgenommen, mit dem Unterschiede jedoch, dass der grüne Körper kein Harz, sondern ein Fett war, welches durch Kochen mit Wasser und Bleioxydhydrat sich verseifen liess und Glycerin lieferte.

Um die zwischen den Angaben Kane's und Gellatly's bestehenden Widersprüche aufzuklären, liess Bolley Versuche anstellen (Polyt. Centralbl. 1860, p. 1125), bei welchen durch Extraction der Beeren mit Aether etc. ein Körper erhalten wurde, welcher in 100 Th. enthielt:

	1.	2.
C	58,87	60,239
H	4,66	4,180

Ueberdiess zeigte derselbe ein mit dem Quercetin ganz übereinstimmendes Verhalten gegen Blei- und Silberlösungen.

Aus dem früher Angeführten lässt sich schliessen, dass die zu diesen Versuchen verwendeten Beeren von der Art waren, welche Kane als „unreife“ oder „olivenfarbige“ bezeichnet.

Später haben noch Ortlieb, Lefort und Schützenberger über die Persischen Beeren gearbeitet. Ortlieb (Bulletin de la société industrielle de Mulhouse t. 30, p. 16)

hat drei Farbstoffe unterschieden, die er *Oxyrhamnin*, *Rhamninhydrat* und *Rhamnin* nennt. Er führt jedoch nur Weniges über deren Eigenschaften an und hat dieselben behufs der Analyse bei 140° C. getrocknet, weshalb seine Zahlen mit denen der übrigen Autoren nicht wohl vergleichbar sind.

Lefort (Compt. rend. t. 63, p. 840 u. 1081) führt an, dass es zwei isomere Rhamninfarbstoffe gebe, wovon der eine, „*Rhamnegin*“, in Wasser löslich, der andere, „*Rhamnin*“, darin unlöslich sei. Für beide stellt er, ohne Angabe seiner analytischen Resultate, die Formel $C_{12}H_6O_3 \cdot 2HO$ auf. Das Rhamnegin soll durch Lösen in concentrirter oder verdünnter kalter Schwefelsäure, Salzsäure und eine gewisse Anzahl neutraler Salze (die nicht näher bezeichnet sind) in Rhamnin übergehen. Nach seiner Ansicht bildet sich in den Beeren das Rhamnegin früher als das Rhamnin, und beim Färben verbindet sich nur das erstere mit der Faser.

Schützenberger endlich sagt in seinem *Traité des matières colorantes* t. 2, p. 444, er habe mit Bertèche das Rhamnetin Gellatly's studirt, und gefunden, dass es sich, mit Kalihydrat zusammen geschmolzen, wie Quercetin verhalte. Er stellt für dasselbe die Formel $C_{12}H_{10}O_3$ auf.

Die im Vorstehenden angeführten Arbeiten lassen erkennen, dass es zwei verschiedene Arten von Rhamnusbeeren und mindestens zwei verschiedene Arten von Rhamnusfarbstoffen giebt. Ob die Verschiedenheit der Beeren durch einen verschiedenen Grad der Reife bedingt ist oder durch die Abstammung von verschiedenen Rhamnusarten, lässt sich mit Sicherheit nur in der Heimath dieser Sträucher ausmachen.

Die Existenz zweier Farbstoffe ist durch die Mehrzahl der vorliegenden Untersuchungen bestätigt, und man darf wohl annehmen, dass Fleury's und Lefort's Rhamnin, Kane's Chrysorhamnin und Gellatly's Rhamnetin denselben Körper in verschiedenen Graden der Reinheit bedeuten. Dasselbe gilt, glaube ich, von Gellatly's Xanthorhamnin und Lefort's Rhamnegin; dagegen halte ich Kane's Xanthorhamnin nicht für übereinstimmend mit dem Xanthorhamnin von Gellatly, wie ich später noch darzuthun Gelegenheit haben werde. Drei verschiedene Farbstoffe hat bis jetzt ausser

Ortlieb noch Niemand beobachtet, und über die Beziehungen der unzweifelhaft vorhandenen beiden sind die Angaben sehr widersprechend. Kane glaubt, wie schon angeführt, dass das Xanthorhamnin aus dem Chrysorhamnin entstehe; Gelatly hat das letztere durch Spaltung des ersteren erhalten, und Lefort hält beide für isomer und das Rhamnegin ohne Spaltung in Rhamnin überführbar. Endlich ist es noch zweifelhaft, ob das Rhamnetin identisch mit Quercetin ist, mit welchem es allerdings wenigstens sehr grosse Aehnlichkeit hat; dass Xanthorhamnin mit Quercitrin nicht identisch sein kann, ist wohl klar.

Durch die vorliegende Arbeit hoffe ich zur Lösung wenigstens der wichtigsten Zweifel beizutragen. Ich habe zu derselben Beeren verwendet, welche zu den olivengrünen gehören und beim Zerstossen ein Pulver von angenehm grünlich-gelber Farbe lieferten. Durch blosses Anrühren desselben mit Wasser und Durchseihen durch Gaze konnte daraus rohes Rhamnetin in ziemlicher Menge erhalten werden. Für meinen Zweck habe ich indessen von dieser Art der Darstellung abgesehen, da es mir wünschenswerth war, so Viel als möglich von den chemischen Bestandtheilen der Beeren zu isoliren.

Zuerst wurden die Beeren durch wiederholtes Auskochen mit Petroleumäther, der von den Farbstoffen nur wenig löste, entfettet, und dadurch nicht weniger als 2 p.C. eines schmierigen Fettes erhalten, welches mit dem aus braunen Beeren gewonnenen, oben erwähnten, identisch zu sein schien. Die weitere Behandlung war eine doppelte: Ein Theil der Beeren wurde hinter einander mit Wasser und Weingeist ausgekocht, die Abkochungen durch neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt u. s. w. Ein anderer Theil dagegen wurde in einem Verdrängungsapparate zuerst mit Weingeist von 80 p.C., sodann mit Wasser und endlich mit Aether erschöpft. Auf diese Weise gelangte ich dahin, folgende Stoffe in mehr oder weniger reinem Zustande aus den Beeren abzuscheiden: den in Wasser löslichen Farbstoff, der zweckmässig *Rhamnin* genannt werden kann; den in Wasser unlöslichen Farbstoff, das *Rhamnetin*; einen durch Leimlösung fällbaren Körper, den ich als *Rhamningerbstoff* bezeichnen will; eine stickstoffhaltige

Verbindung, die ihrer Eigenschaften wegen *Rhamminferment* heissen kann; einen gummiartigen Körper, *Rhamningummi*. Letzteres ist wahrscheinlich identisch mit dem Saccharid, welches bei der Spaltung des Rhamnins entsteht.

Das *Rhammin* ist neben Gummi und Gerbstoff in den weingeistigen Auszügen enthalten. Versetzt man diese in kleinen Portionen mit absolutem Alkohol, so entsteht zuerst eine Trübung, welche nach einiger Zeit als schmieriger, fast harzähnlicher, schwarzbrauner Niederschlag fest an den Wänden und auf dem Boden des Gefässes sich absetzt. Er besteht aus dem Rhamningummi mit wenig Rhamnin. Bringt eine hinzugefügte Portion Alkohol keine Trübung mehr hervor, so tritt eine solche auf Zusatz von Aether ein. Allein diese Trübung verwandelt sich beim Umrühren oder Schütteln schnell in käseartige Flocken von rein gelber Farbe, die aus noch nicht völlig reinem Rhamnin bestehen. In der ätherisch-weingeistigen Flüssigkeit bleibt noch eine geringe Menge davon neben Gerbstoff gelöst.

Das durch Aether, wie eben bemerkt, abgeschiedene Rhamnin war amorph; beim Auswaschen mit Aether, was möglichst rasch geschehen muss, wenn man ein schönes Präparat erhalten will, zogen sich die Flocken auffällig zusammen, und beim raschen Trocknen im Vacuum erhielt ich eine schön goldgelbe Masse von der schwammigen Beschaffenheit des Tannins. Auf dem Filter zerfloss ein Theil der Flocken und zog sich, wie Fett, in das Papier. Ein solches Zerfliessen fand stellenweise auch beim Trocknen im Vacuum und beim langsamen Eintrocknen in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur statt. Das Rhamnin hinterblieb dabei als gummiartige Masse, wie sie stets aus schwach weingeistiger oder wässriger Lösung erhalten wurde.

Krystallisirt konnte ich es nur durch ganz langsame freiwillige Verdunstung der alkoholischen Lösung oder durch portionenweisen Zusatz von Aether zu einer solchen in langen Zwischenräumen erhalten. Unter dem Mikroskop erschienen die so erhaltenen Krystalle als dünne Nadeln; ihre Farbe war theils blassgelb, theils goldgelb. Selbst durch wiederholte Behandlung auf gleiche Weise war es mir nicht mög-

lich, das Rhamnin vollkommen stickstofffrei zu erhalten; die ersten Proben enthielten davon bis zu 0,8 p.C., obgleich sie sehr rein aussahen.

In Wasser, Weingeist und Essigsäurehydrat ist das Rhamnin bei jeder Temperatur, in absolutem Alkohol nur beim Kochen leicht löslich; daher tritt eine Fällung ein, wenn zu einer nicht allzu verdünnten weingeistigen Lösung absoluter Alkohol gemischt wird. Dabei schmolz es, wie auch Gellatly beobachtet hat und die Flüssigkeit sättigte sich so stark, dass sie nach dem Erkalten erstarrte. Das Ausgeschiedene war jedoch nicht krystallisirt, sondern bestand, unter dem Mikroskop gesehen, aus sphärischen, den Hefenzellen ähnlichen Körperchen. Auch in einem Gemische von Aether und Alkohol ist das Rhamnin nicht unlöslich; dagegen wird es kaum von reinem Aether und von Chloroform gelöst.

Das möglichst gereinigte Rhamnin besitzt nur einen schwachen Geschmack, während das weniger reine deutlich süsslich-bitter schmeckt.

Die wässrige Lösung besitzt eine schön goldgelbe Farbe, welche ebenso wie die der weingeistigen bei längerem Stehen in Braun übergeht. Sie wird nicht gefällt durch essigsaures Kupferoxyd, neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd, essigsaures Zinkoxyd, essigsaure und schwefelsaure Thonerde (die Farbe wird intensiver gelb ohne Dichroismus), Zinnchlorür und Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd, Leimlösung, Barytlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Kochen mit Barytwasser entwickelt sich vorübergehend ein aromatischer Geruch und die Flüssigkeit trübt sich. Beim Kochen mit essigsaurem Kupferoxyd entsteht ein brauner Niederschlag und beim Kochen mit salpetersaurem Silberoxyd wird Silber mit lichtgrauer Farbe und geringem Spiegel reducirt, ohne dass die Flüssigkeit eine auffällige Färbung annimmt. Alkalische Kupferlösung wird beim Erwärmen durch das möglichst gereinigte Rhamnin nicht reducirt. Thonerdehydrat entzieht in der Wärme und im Ueberschusse angewendet, das Rhamnin der Lösung ziemlich vollständig.

Die Lösung in Weingeist von 80 p.C. ist weniger intensiv gefärbt als die wässrige und wird von den Bleisalzen bei

gewöhnlicher Temperatur schön und rein gelb (mit einem Stich ins Orange) gefällt. Gegen essigsaures Kupferoxyd und salpetersaures Silberoxyd verhält sie sich in der Hauptsache wie die wässrige Lösung; doch ist der Silberniederschlag dunkler und ohne Spiegel.

Eisenchlorid färbt die Lösungen tief olivengrün, Nitroprussidnatrium beim Erwärmen dunkelbraunroth, Chlorkalklösung (auch übermangansaures Kali) schön und tief dunkelgrün. Ueberschuss dieser Reagentien färbt braunroth; die Lösungen derselben müssen desshalb sehr verdünnt genommen werden. Das Verhalten gegen diese Reagentien ist indessen nicht charakteristisch für das Rhamnin, da alle Glieder der Melingruppe (das Morin eingeschlossen) in ähnlicher Weise verändert werden und dabei nur gradweise Verschiedenheiten zeigen.

Weder schwefelsaures Natron, noch Chlornatrium, noch verdünnte Schwefelsäure bringen in der wässrigen Lösung eine Fällung hervor. Dagegen ist das Rhamnin spaltbar durch Säuren und durch das erwähnte Rhamninferment; Emulsin und Malzaufguss sind ohne Wirkung. Verdünnte Schwefelsäure spaltet bei gewöhnlicher Temperatur in 24 Stunden, in kurzer Zeit beim Erwärmen. Eine Lösung des Rhamnins in concentrirter Schwefelsäure erleidet bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit dieselbe Veränderung. Der Vorgang eines Spaltungsprocesses hierbei ist dadurch erkennbar, dass neben dem ausgeschiedenen unlöslichen Rhamnetin in der Lösung sich ein gummiartiger Körper befindet, welcher beim Kochen alkalische Kupferlösung reducirt.

Mit Alaun oder Zinnsalz gebeizter Thibet wurde von der wässrigen Lösung entweder gar nicht oder doch nur ungenügend gefärbt. Die Färbung trat jedoch in sehr befriedigender Weise ein, wenn der Rhamninlösung etwas von dem Rhamninferment oder von einem wässrigen Aufgusse der olivengrünen Beeren beigemischt wurde. Hieraus folgt, dass beim Färben mit Rhamnusbeeren nicht Rhamnin (Rhamnegin, Lefort), sondern Rhamnetin sich mit der Faser verbindet, und es erklärt sich, wesshalb die braunen Beeren, ungeachtet ihres Reichthums an Rhamnin, sich nicht zum Färben eignen.

Zugleich ist damit aber auch das Mittel angedeutet, durch welches man dieselben nutzbar machen kann. Uebrigens scheinen die Glukoside überhaupt sich schwieriger mit der Faser zu verbinden, als ihre analogen Spaltungskörper; denn auch mit der Ruberythrinsäure hat Rochleder dieselbe Erfahrung gemacht und mit dem Glukosid des Safrans verhält es sich, wie ich mich überzeugt habe, ebenso.

Mit der nun auch durch meine Untersuchung bestätigten Spaltbarkeit des Rhamnins stehen die Angaben von Kane und Lefort in Widerspruch. Denn wenn auch eine Isomerie des Rhamnins mit dem Rhamnetin nicht unmöglich wäre, so ist es doch kaum begreiflich, wie letzteres durch Kochen mit Wasser unter Luftzutritt wieder in das Glukosid verwandelt werden sollte. Durch Behandlung möglichst gereinigten Rhamnins auf die von Kane am angeführten Orte angegebene Weise habe ich denn auch bei wiederholten Versuchen kein Rhamnin erhalten. Vielleicht findet man aber in den folgenden, von mir gemachten Beobachtungen eine wahrscheinliche Erklärung. Als ich nämlich unvollständig gereinigtes Rhamnetin auf gleiche Weise behandelte, erhielt ich einen Rückstand, welcher theilweise in Wasser löslich war. Die Lösung hinterliess auch nach dem Abdampfen einen Rückstand, welcher das Ansehen von Kane's Xanthorhamnin hatte. Selbst die Zusammensetzung zeigte damit eine nahe Uebereinstimmung. 0,140, bei 100° getrocknet, lieferten: Asche 0,006, welche stark alkalisch reagirte, 0,283 CO₂ und 0,0855 Wasser, entsprechend C 52,9 und H 6,4 p.C. Seine Eigenschaften aber waren nicht die des Rhamnins. Die wässrige Lösung färbte mit Alaun gebeizten Thibet leicht, und zwar gelb mit einem braunen Stich. Sie wurde von Leimlösung, Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure gefällt. Neutrales und basisch-essigsames Bleioxyd brachten schmutzig braungelbe, gallertartige Niederschläge hervor. Alkalische Kupferlösung wurde beim Erwärmen reducirt. Im Uebrigen verhält sie sich gegen die oben angeführten Reagentien dem Rhamnin ähnlich. Ich halte es für das Wahrscheinlichste, dass dieser Stoff ein Gemenge von Rhamningerbstoff mit Rhamnin und Rhamningummi war, welche dem Rhamnetin hartnäckig anhängen.

Bei der Schwierigkeit der Reinigung, welche ich sowohl für das Rhamnin als für das Rhamnetin fand, ist es wohl denkbar, dass Kane ebenso wie Lefort nicht vollkommen reine Stoffe unter den Händen gehabt haben, und daraus würden sich ihre Angaben erklären.

Was die Zusammensetzung des möglichst gereinigten, jedoch noch nicht vollkommen stickstofffreien Rhamnins betrifft, so weichen die von mir erhaltenen analytischen Resultate von denen Gellatly's ab, was möglicherweise in einem verschiedenen Grade der Austrocknung seinen Grund hat. Die von mir untersuchten Proben waren zuerst im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, sodann im Schiffchen bis zum Schmelzen erhitzt worden und zeigten sich aschefrei.

- 1) 0,1285 = CO₂ 0,255 HO 0,0615,
- 2) 0,116 = CO₂ 0,2355 HO 0,0600,
- 3) 0,196 = CO₂ 0,389 HO 0,0966.

In 100 Theilen:

	1.	2.	3.	Mittel
C	54,120	54,209	54,141	54,156
H	5,317	5,747	5,527	5,530
O	—	—	—	40,314

No. 1 und 2 aus olivengrünen, No. 3 aus braunen Beeren dargestellt.

Diese Zahlen stimmen mit den von Rochleder für die Ruberythrinsäure (C 54,1, H 5,1), von Hlasiwetz (C 54,05, H 5,15) und von mir (C 54,2, H 5,3) für das Quercitrin gefundenen sehr nahe überein. Mit der Ruberythrinsäure ist das Rhamnin selbstverständlich nicht in Beziehung zu bringen, während der Annahme, dass es mit dem Quercitrin isomer sei, Nichts entgegen zu stehen scheint.