lich Crotonsäure genannte Säure schlage ich vor als Tetracrylsäure zu bezeichnen.

Die von mir aus Aethyldiacetsäure erhaltene 2. chlorhaltige Säure $C^4H^5ClO^2$, welche bei 94° schmilzt, zwischen $206 - 210^\circ$ unter theilweiser Zersetzung siedet und bei der Behandlung mit Natriumamalgam die bei 72° schmelzende Säure $C^4H^6O^2$ liefert, würde die Monochlortetracrylsäure und das von Kékulé erwiesene „Crotonaldehyd“ als Tetracrylaldehyd zu bezeichnen sein.

Jena, den 6. Dec. 1869.

Ueber das Rhinanthin;

von Prof. Dr. Hermann Ludwig in Jena.

Im October-Novemberheft 1868 des Archivs d. Pharm. habe ich eine vorläufige Notiz über diesen Stoff, einen das damit verunreinigte Roggenbrod violettfärbenden Bestandtheil der Samen des Ackerhahnenkamms (*Alectorolophus hirsutus* Reichenbach) gegeben. Die seitdem in meinem Laboratorium mit demselben und über dessen chemische Zusammensetzung angestellten Untersuchungen sind der Gegenstand der nachfolgenden Zeilen.

Im März 1868 erhielt ich durch Herrn Geh. Hofrath Prof. Dr. Ried hier eine Portion violettschwarzen Roggenbrodes und eine Probe Unkrautsamen enthaltenden Roggens zur Ermittlung der Ursache jener verdächtigen Färbung des Brodes. Ein Gutsbesitzer aus Neuhof bei Weida hatte Brod und Roggen am 6. März dess. Jahres mit dem Bemerken an ihn eingesendet, „es sei in einer gegen ihn anhängigen Klagesache erforderlich, dass er beweise, ob das beiliegende Stückchen Brod der Gesundheit nachtheilige Stoffe und ob das beifolgende Pröbchen Getreide schädliche Beimengungen enthalte oder nicht.“

Das Brod war ziemlich hart, porös, von rothbrauner ins Violettschwarze ziehender Farbe, auf dem Bruche gummiartig glänzend; abgesehen von der verdächtigen Färbung war

sonst nichts Auffälliges an demselben wahrzunehmen. Es schmeckte fade, etwas süsslich.

Eine Portion des Brodes wurde mit Wasser und ein wenig Salzsäure destillirt; es konnte im Destillate keine Blausäure aufgefunden werden.

Der Retortenrückstand wurde mit starker Salzsäure destillirt; im Destillate war weder arsenige Säure noch Antimonoxyd aufzufinden.

Der Rückstand von diesen Destillationen wurde mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt; der erhaltene saure Auszug gab weder mit Schwefelwasserstoffgas, noch mit Schwefelammonium Andeutungen der Anwesenheit giftiger Metalle.

1 Grm. des Brodes wurde verbrannt und die hinterbleibende geringe Menge Asche erst mit Wasser, dann mit Salzsäure ausgezogen. Der wässrige Auszug gab weder mit Schwefelammonium, noch mit Ammoniak, weder mit verdünnter Schwefelsäure, noch mit Chlorbaryum eine Fällung, mit AgO, NO^5 hingegen einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber.

Die salzsaure Lösung gab mit Schwefelammonium geringe grünliche, mit gelbem Blutlaugensalz geringe blaue Färbung; mit Ammoniak entstand eine sehr geringe Fällung und mit oxals. Ammoniak nebst essigs. Natron ein geringer Niederschlag. Es waren mithin ausser Kalk, kleinen Mengen von phosphors. Salzen nebst Spuren von Eisen, und etwas Chlornatrium keine weiteren anorganischen Bestandtheile nachzuweisen.

Eine Probe des Brodes mit Kalilauge behandelt, entwickelte nur einen schwachen Seifengeruch. Mit etwas verdünnter Schwefelsäure vermischter Weingeist, mit dem gepulverten Brode gekocht, gab filtrirt einen blaugefärbten ins Grünliche ziehenden Auszug, dessen Farbe durch Chlorwasser rasch zerstört wurde. Aether zog nur sehr geringe Mengen fettiger Substanz aus einer Portion des Brodes. Um nun die Natur des blaufärbenden Bestandtheiles zu enträthseln, wurde

zuerst der verdächtige Roggen einer sorgfältigen Auslese der beigemengten Unkrautsamen etc. unterworfen.

Seine Menge betrug 225,230 Grm.; die demselben beigemengten fremden Samen etc. wogen 5,433 Grm. Auf 100 Gewichtstheile berechnet wurden erhalten:

97,295	Gew. Th.	Roggenkörner,
0,062	„ „	Weizenkörner,
0,231	„ „	Gerstenkörner,
1,415	„ „	Samen von <i>Alectorolophus hirsutus</i> Rehb. (<i>Rhinanthus buccalis</i> Wallroth, Regensburger botanische Zeitung 1842, Nr. 32; Bogenhard's Flora von Jena 1850, S. 303; von den hiesigen Landwirthen und Müllern Glitscher genannt);
0,202	Gew. Th.	Raden (Samen von <i>Agrostemma Githago</i>);
0,114	„ „	Kleber (Samen von <i>Galium Aparine</i>);
0,235	„ „	Wickensamen (<i>Vicia sativa</i>);
0,096	„ „	kleinere wickenähnliche dunklere Samen;
0,082	„ „	„ „ hellere „
0,009	„ „	Samen von <i>Eryngium campestre</i> und <i>Polygonum</i> ;
0,220	„ „	Strohige Theile, Erdklümpchen u. Steinchen;
0,039	„ „	Mäusekoth.
100,000	Gew. Th.	

Die Aufmerksamkeit musste sich auf die Samen von *Alectorolophus* lenken, da diese die Hauptmenge der Verunreinigung bildeten. Ihr Gesamtgewicht = 3,186 Grm. Als eine Probe derselben zerrieben und mit Weingeist unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ausgekocht wurde, resultirte ein grünlichblauer Auszug, ganz ähnlich demjenigen, welcher in gleicher Weise aus dem verdächtigen Brode erhalten wurde. Es musste also zu dem Brode ein Mehl genommen worden sein, welches Glitschermehl beigemengt enthielt. Unter den Steinchen fanden sich Kieselschiefer- und Thonschiefer-Bruchstückchen, die erdigen Theilchen waren lehmig und enthielten feinen Quarzsand (lauter unverdächtige Dinge).

Ein Theil des ausgelesenen Roggens wurde mit salzsäurehaltigem Wasser abgewaschen und die saure Waschflüssigkeit mit HS und H⁴NS behandelt; es zeigte sich dabei nichts Verdächtiges.

Nur die Raden (Samen von *Agrostemma Githago*) gehören noch zu den unwillkommenen Beimengungen des Roggens; aber ihre Menge war zu unbedeutend, als dass sie hier in Betracht kommen konnten. Keiner der übrigen Samen gab mit schwefelsäurehaltigem Weingeist gekocht an diesen einen blauen Farbstoff ab, namentlich nicht die Raden; eben so wenig die Roggenkörner selbst; durch die Einwirkung des sauren Weingeist röthete sich aber das Gewebe der Oberhaut der Roggenkörner. Nach Eduard Reich (Nahrungs- und Genussmittelkunde 1861, II. Band. II. Abth. S. 97—98) bestehen die Verunreinigungen des Brodes in Mutterkorn, Taumelloch etc. Wurde das Mehl von brandigem Getreide benutzt, so ist das Brod von schlechtem Geschmack, zäher Beschaffenheit und von bläulicher Farbe. Mutterkornhaltiges Brod ist fleckig, violettgefärbt, schmeckt schlecht und riecht widerlich.

Die Samen des Ackerklee's (*Trifolium arvense* L.) ertheilen dem Brode blutrothe Farbe, machen es aber in keinerlei Weise schädlich. Acker-Wachtelweizen (*Melampyrum arvense* L.) ertheilt dem Brode röthliche, bläuliche, bis schwarze Farbe und bitterlichen Geschmack. Mit Essig gekocht verändert es die Farbe sogleich in rosenroth oder röthlich violett. Solches Brod ist unschädlich.

Die Roggentrespe (*Bromus secalinus* L.)*) sonst unschädlich, soll schwarze Farbe des Brodes bewirken und dasselbe schwerverdaulich machen.

Die Samen des rauhharigen Hahnekamms (*Rhinanthus Alectorolophus*) machen nach E. Reich das Brod feucht, klebrig, ertheilen ihm ekelhaftsüßlichen Geschmack

*) Vom Volke „Zedel“ genannt, wegen der zottlich herabhängenden reifen Aehren; unter dem Roggen im Saalthale häufiger, als anderwärts; verdirbt das Mehl. (Langethal).

und schwarzblaue Farbe; solches Brod ist jedoch keineswegs schädlich, geschweige denn giftig.

Anders verhalte es sich mit der Kornrade (*Agrostemma Githago* L.); komme sie im Brode vor, so werde dieses bläulich, von scharfem und bitteren Geschmack und erlange gesundheitsnachtheilige, wenn auch nicht geradezu giftige Eigenschaften.

Schon Hieronymus Bock erwähnt in seinem Kreut-terbuch (Strassburg 1572, S. 219) des „Kühweissen,“ der das Brod blauschwarz mache (unseres *Melampyrum arvense*): „Obgemelter brauner Samen, wa er under dem Weysen, Speltzen oder Dinckelkern vermischet würt, wie oft im Westerich geschieht, würt dás brot so darauss gebachen ist, gantz braunrot, gleich wie auch etlich brot blawschwartz würt, so aus etlichem Weyssen gebachen ist.“

H. B. Rupp (*Flora Jenensis*, edit. Halleri 1745, pag. 240) sagt von *Crista galli*: floret in pascuis et pratis, saepe etiam inter segetes, ubi pariter agricolis odiosa est, quia farinam caeruleo colore inficere creditur; germanice „Glitsch.“

Langethal (Gewächse des nördlichen Deutschlands, Jena 1843, S. 201) führt an, der Same von *Alectorolophus hirsutus* All. *) besitze schwach narkotische Eigenschaften und diene zur Tödtung der Insecten; oft verunreinige er das Brodmehl, scheine jedoch auf den menschlichen Körper keinen merklichen Einfluss zu äussern. Auch Rochleder (*Phytochemie* 1854, S. 163) erwähnt, dass die Samen von *Rhinanthus major* Ehrh. zum Tödtten von Ungeziefer gebraucht werden.

Die Flora von Thüringen von Schlechtendal und Schenk sagt über das Ackerklapperkraut (*Rhinanthus hirsutus* Lam.), es werde mit dem Getreide zugleich eingeerntet, seine Samen verunreinigten die Roggen- und Weizenernte, geben dem Mehl eine in das Violette spielende

*) (*Rhinanthus Reichenbachii* Drej. mit ungeflügeltem Samen, vom Volke „die Klepper“ genannt).

Farbe und dem Gebäck einen bitterlichen Geschmack. Jedenfalls sei der Genuss dieser Samen nicht zuträglich, wenngleich die Wirkung gewöhnlich nicht bemerkt werde, denn eine Abkochung der Samen tödte Insecten.

D. M. B. Gaspard in seiner Abhandlung über den Wachtelweizen, *la Rougette*, *Melampyrum arvense* L. (Annalen der Pharmacie. Bd. II, 1832, S. 108—121) führt als allgemeine Resultate seiner Untersuchungen folgende an:

1) Die Samen von *Melampyrum* und *Rhinanthus* enthalten die violette Farbe, womit sie das Brod tingiren, nicht von Natur. Diese Farbe entwickelt sich nur künstlich darin, ungefähr wie der Indig durch Hülfe a) der Gährung oder des Sauerteigs, b) des Backens oder eines Hitzgrades, der stärker ist als der des kochenden Wassers; dieses letzte entwickelt nur eine blaue, nicht aber eine violette Farbe.

2) Diese zufällige färbende Materie hängt von dem „käseartigen“ Stoffe ab, den diese Samen reichlich besitzen; oder sie ist diese Substanz selbst, modificirt durch die Gährung.

3) Die von dem Wachtelweizen erzeugte Farbe fixirt sich in dem Brode von fast allen Cerealien, doch stärker in dem einen als in dem anderen.

4) Die Färbung ist um so stärker, je frischer der Same.

5) Das so gefärbte Brod hat keinen bemerkbaren Nachtheil für die Gesundheit.

6) Es ist bis jetzt kein unschuldiges Mittel bekannt, das jene Färbung verhindert.

7) Diese Farbe ist sehr ausdehnbar (diffusibel), indem einige Grane *Melampyrum* zureichen, viel Brod zu färben. —

In dem von mir abgegebenen Gutachten konnte ich sonach behaupten, dass das vorliegende Brod und der Unkrautsamen haltende Roggen keine geradezu giftigen Substanzen enthielt, dass vielmehr die Färbung von den beigemengten Samen des Ackerhahnenkamms herrühre; solches Brod sei aber eben wegen seiner auffälligen violett-schwarzen Färbung ein widerliches Nahrungsmittel.

In Folge der mitgetheilten Untersuchung bemühte ich mich, das Chromogen der Hahnenkammsamen zu isoliren, was mir auch gelungen ist.

Im Betreff der Samen von *Alectorolophus hirsutus* Allioni et *Reichenbachii* ist hervorzuheben, was Bogenhard (Taschenbuch der Flora von Jena S. 303) angiebt, sie sind immer flügellos, während *Alectorolophus minor* und *A. major* flügelrandige Samen besitzen. Eine erste Portion von Samen erhielt ich durch den Aufseher des hiesigen Prinzessgartens, Herrn Springer. Da diese Probe noch mit allerlei anderen Unkrautsamen gemischt war, so bedurfte es eines langwierigen Auslesens, um nur ein Paar Unzen reine Samen zu erhalten.

Herr Rudolph Arper (Brauer und Ziegler) aus Lobeda brachte mir am 7. Juli 1868 einige Pfunde Glitscher, den er durch die Tauben hatte reinigen lassen. Diese picken aus dem Gemenge von Roggen und Hahnekammsamen nur die Roggenkörner aus und lassen den Glitscher zurück.

Die Samen sind schwerzerreiblich, ungemein ölig. (Sie enthalten gegen 8 Proc. fettes Oel, von grünlicher Farbe, flüssig bleibend, von leinöl- und fischthranartigem Geruch). 28,8 Grm. Samen wurden zerrieben und mit starkem Weingeist kochend ausgezogen. Der Auszug erschien schwach gelblichgrün. Beim Abdampfen desselben im Wasserbade blieb ein Gemenge von ranzig riechendem fetten Oel und schiefergrauer, ins Bläuliche und Grünliche schillernder Extractlösung. Nach Entfernung des Oeles durch Aether, blieb eine trübe Flüssigkeit, aus welcher durch Filtration eine schleimige bläulichgraue Substanz entfernt wurde. Die wässrige Auflösung färbte sich beim Abdampfen im Wasserbade bläulichgrün. Als eine Probe der wässrigen Lösung nach Zusatz von Weingeist und verdünnter Schwefelsäure erhitzt wurde, nahm sie eine grünlichblaue bis bläulichgrüne, darauf schmutzigviolette, endlich fast schwarze Färbung an. Eine Probe der wässrigen Lösung mit Salzsäure vermischt erhitzt, wurde rasch geschwärzt und in der

Lösung war Zucker nachweisbar. Die abgeschiedenen schwarzen Flocken lösten sich nicht in Natronlauge. Essigsäure konnte mit der wässrigen Lösung erhitzt werden ohne eine Verdunklung der Farbe zu verursachen.

Die zum Syrup eingedampfte wässrige Lösung gab beim Stehen sternförmig gruppirte Prismen von schwachbitterem, süsslich ekelhaften Geschmack. Die noch braun gefärbte Masse des Rhinanthins nebst den anhängenden extractiven Theilen wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht und die jetzt bräunlich gefärbte Lösung verdunsten gelassen. (Dabei blieb eine beinahe schwarze Masse ungelöst zurück, welche unter dem Mikroskop nichts Krystallinisches zeigte). Die erhaltenen Rhinanthinkrystalle wurden durch Pressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das Rhinanthin zeigt bei 300facher Linearvergrösserung lange farblose rhombische Prismen, dem unbewaffneten Auge erscheint es in farblosen sternförmig gruppirten seidenglänzenden Nadeln. Es schmeckt bitterlichsüss. Es löst sich sehr leicht in kaltem Wasser und auch im Weingeist.

Die völlig farblose Lösung in kaltem Wasser verändert weder das blaue, noch das durch sehr verdünnte Säure geröthete Lackmuspapier, auch nicht das gelbe Curcumapapier.

Mit Ammoniak versetzt, färbt sich die vorher farblose Lösung sehr schwach gelblich, auch beim Erhitzen nicht stärker. Mit Natronlauge gekocht färbt sich die Lösung nur hellgelb; damit eingetrocknet und geglüht, schwärzt sich die Masse und liefert aromatische Zersetzungsproducte unter denen sich kein Ammoniak findet.

Die wässrige Rhinanthinlösung giebt weder mit Eisenvitriol noch mit Eisenchlorid eine Reaction (weder grüne noch blaue Färbung, noch weniger violett).

Bleiessig bewirkt in der wässrigen Lösung des Rhinanthins keine Fällung; auch nicht nach Zusatz von Ammoniak. Erst nach einigem Stehen scheiden sich aus der ammoniakalischen bleihaltigen Flüssigkeit weisse Flocken ab.

Salpetersaures Silberoxyd wird durch die ammoniakhaltige Rhinanthinlösung kalt nicht reducirt; erst beim Abdampfen der Mischung zum Trocknen überzieht sich die Porzellanschale mit einem Silberspiegel. Chlorwasser und unterchlorigsaures Natron bewirken keine sichtbaren Veränderungen in der Rhinanthinlösung. Mit Hefe und Wasser über Quecksilber (Mitte Mai) bei gewöhnl. Temperatur mehrê Tage stehen gelassen, zeigte sich weder Färbung des Gemisches noch Kohlensäureentwicklung.

In wässriger Lösung a) kalt mit Salpetersäure versetzt färbt sich die Lösung nach einigen Minuten tief braun; b) mit verdünnter Schwefelsäure beim schwachen Erwärmen ebenfalls tiefbraune Färbung; c) desgl. mit verdünnter erwärmter Salzsäure.

Bei der Erwärmung mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure entwickelt sich in Momente, wo die Färbung eintritt, ein aromatischer Geruch, der an den Geruch einer frisch gefüllten Getreidescheuer erinnert.

Rhinanthin in Weingeist gelöst, die Lösung mit etwas Salzsäure vermischt und erwärmt, zerlegt sich unter grünblauer bis blaugrüner Färbung der Flüssigkeit. Diese Färbung ist so intensiv, dass die Lösung undurchsichtig wird und fast schwarz erscheint. Mit Weingeist verdünnt erkennt man wieder die blaugrüne Färbung.

In wässriger Lösung mit Salzsäure gekocht, scheiden sich braunschwarze Flocken ab; die davon abfiltrirte Lösung ist schwach bräunlich und giebt mit CuO , SO^3 und Natronlauge gekocht reichliche Abscheidung von orangefarbenen Kupferoxydul.

Eine wässrige Lösung des Rhinanthins, mit CuO , SO^3 und Natronlauge längere Zeit gekocht, zeigt keine Reduction von Cu^2O . Conc. Schwefelsäure schwärzt das Rhinanthin schon in der Kälte; beim Mischen damit entsteht eine braune Lösung, die auf Zusatz von Wasser heller braun (nicht blau, nicht grün) wird, ebenso nach Weingeistzusatz.

Zur Gewinnung des nöthigen Materials für weitere Untersuchung wurden 1380 Grm. zerstoßener Hahnenkamm-

samen in einer zinnernen Destillirblase mit 90 proc. Weingeist übergossen, damit $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade erhitzt, der Inhalt der Blase dann heiss colirt. Der auf dem Colatorium bleibende Rückstand wurde noch einigemal in gleicher Weise mit ebenso starkem Weingeist heiss ausgezogen, die vereinigten weingeist. Auszüge nach dem Absetzen filtrirt und von dem Filtrate durch Destillation aus dem Wasserbade der Weingeist abgezogen. Der extractähnliche Destillationsrückstand war von einer Schicht grünen fetten Oeles bedeckt. Das Extract wurde in destillirtem Wasser gelöst und durch Filtration durch ein genässtes Filter die Lösung von dem fetten Oele befreit.

(Zur Gewinnung des fetten Oeles wurde das Filter mit Aether ausgezogen und vom Auszug der Aether abdestillirt; das Oel hinterblieb. Es zeigte dunkelgrüne Farbe und eigenthümlichen Geruch, der von meinem Assistenten H. Levin Enders, welcher diese Darstellung des Rhinanthins auf sich genommen, mit dem des ranzigen Baumöles verglichen wurde).

Die vom Oel getrennte wässrige Lösung wurde im Wasserbade zur dicken Syrupsconsistenz verdampft, die Masse mit einem grossen Ueberschuss von Weingeist vermischt und filtrirt. Bei dem Abdampfen der Lösung hatte sich eine ziemlich bedeutende Menge einer schwarzen pulverigen Substanz abgeschieden, welche nun auf dem Filter zurückblieb.

Nachdem vom Filtrate der Weingeist abdestillirt worden war, wurde der Rückstand zur dicken Syrupsconsistenz verdampft und zur Krystallisation hingestellt. Beim Erkalten bildeten sich zwar Krystalle, aber in geringer Menge und noch sehr braun gefärbt. Die ganze Masse wurde deshalb abermals in starkem Weingeist gelöst und Aether zur Lösung gefügt.

Die Mischung wurde unter öfterem Umschütteln einige Zeit stehen gelassen, dann absetzen lassen. Sie trennte sich in zwei Schichten, deren obere weniger gefärbt erschien. Diese wurde abgegossen, die untere Schicht mit Aetherweingeist nachgewaschen, von den vereinigten Flüssigkeiten der

Aetherweingeist abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade concentrirt.

Beim Erkalten schied sich jetzt eine grössere Menge von Krystallen des Rhinanthins aus, die jedoch immer noch braun gefärbt blieben.

Die durch Aether aus der weingeistigen Lösung gefällte braune syrupartige Flüssigkeit enthielt eine grosse Menge von Zucker, wohl theilweise entstanden durch Zerlegung eines Theiles Rhinanthin in den oben erwähnten schwarzen Körper und in Zucker.

Die weitere Reinigung dieses Rhinanthins und die Elementaranalyse desselben führte Herr Assistent Heinrich Höhn aus.

Der reinere Theil a des rohen Rhinanthins wurde in Weingeist von 80 Vol. Proc. gelöst, die Auflösung von dem Ungelösten abfiltrirt, mit frisch geglühter, mit Wasser ausgewaschener Knochenkohle digerirt, der Weingeist abdestillirt und die Flüssigkeit über conc. Schwefelsäure unter einer Glasglocke zum Krystallisiren hingestellt. Die gewonnenen Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, in absolutem Alkohol in der Wärme gelöst, die Lösung mit Aether versetzt, die ätherischalkoholische Lösung des Rhinanthins von dem in geringer Menge ausgeschiedenen Zucker abgossen, der Aether-Alkohol abdestillirt und der Rückstand aus verdünntem Weingeist mehrmale umkrystallisirt.

Der unreinere Theil b wurde in Wasser gelöst, von dem schwarzbraunen, flockigen, stickstoffhaltigen Rückstande abfiltrirt, mit feingeriebener Bleiglätte zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Weingeist von 80 Vol. Proc. ausgekocht, das Filtrat mit Knochenkohle wie a behandelt und nachdem der Weingeist abdestillirt worden, über Schwefelsäure krystallisiren gelassen. Die erhaltenen Krystalle wurden mit Weingeist gewaschen und mehrmale umkrystallisirt.

Die aus a und b erhaltenen Krystalle wurden nun vereinigt in weingeistiger Lösung noch einmal mit Knochenkohle behandelt und nach dem Abdestilliren des Weingeists wieder

über Schwefelsäure krystallisiren gelassen. Durch Trennen von der Mutterlauge und Auswaschen mit wenig verdünntem Weingeist wurden sie rein erhalten.

Die Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen wurden vereinigt, zur Entfernung des Zuckers mit Aetheralkohol behandelt, wobei sich jedoch nur Spuren von Zucker noch ausschieden, hierauf nach Abdestilliren des Aetheralkohols mit Knochenkohle entfärbt und wie oben angegeben zur Krystallisation gebracht.

Wasserbestimmung.

I. 0,500 Grm. des farblosen krystallisirten lufttrocknen Rhinanthins verloren bei 100° Cels. getrocknet 0,056 Grm. = 11,2 Proc. Wasser.

II. 0,325 Grm. desselben Rhinanthins verloren beim Trocknen bei 100° Cels. 0,0325 Grm. = 10,0 Proc. HO.

III. 0,305 Grm. verloren bei 100° C. 0,033 Grm. = 10,82 Proc. Wasser.

Das Mittel der 3 Versuche ist 10,7 Proc. Wasser.

Zusammensetzung des Rhinanthins.

I. 0,2905 Grm. bei 100° C. getrockneten Rhinanthins gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,469 Grm. CO² und 0,200 Grm. Wasser; daraus ergeben sich 0,128 Grm. C und 0,0222 Grm. H oder in Procenten:

$$\begin{array}{l} \text{gefunden} \\ \text{C} = 44,06 : 6 = 7,35 = 1,22 = \text{C}^{24} \\ \text{H} = 7,64 : 1 = 7,64 = 1,26 = \text{H}^{25} \\ \text{O} = 48,30 : 8 = 6,04 = 1,00 = \text{O}^{20} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{gefunden} \\ \text{C} = 44,06 : 6 = 7,35 = 1,22 = \text{C}^{24} \\ \text{H} = 7,64 : 1 = 7,64 = 1,26 = \text{H}^{25} \\ \text{O} = 48,30 : 8 = 6,04 = 1,00 = \text{O}^{20} \end{array}} \right\} = \text{C}^{24}\text{H}^{25}\text{O}^{20}$$

100,00.

II. 0,316 Grm. bei 100° C. getrockneten Rhinanthins gaben bei der Verbrennung 0,534 Grm. CO² = 0,1454 Grm. C und 0,229 Grm. HO = 0,02544 Grm. H oder in Procenten:

$$\begin{array}{l} \text{gefunden} \\ \text{C} = 46,01 : 6 = 7,67 = 1,33 = \text{C}^{54} \\ \text{H} = 8,05 : 1 = 8,05 = 1,45 = \text{H}^{58} \\ \text{O} = 45,94 : 8 = 5,74 = 1,00 = \text{O}^{40} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{gefunden} \\ \text{C} = 46,01 : 6 = 7,67 = 1,33 = \text{C}^{54} \\ \text{H} = 8,05 : 1 = 8,05 = 1,45 = \text{H}^{58} \\ \text{O} = 45,94 : 8 = 5,74 = 1,00 = \text{O}^{40} \end{array}} \right\} = \text{C}^{54}\text{H}^{58}\text{O}^{40}$$

100,00.

III. 0,272 Grm. bei 100° C. getrocknetes Rhinanthin gab bei der Verbrennung 0,478 Grm. $\text{CO}^2 = 0,1304$ Grm. C und 0,1855 Grm. $\text{HO} = 0,0206$ Grm. H oder in Procenten:

$$\begin{array}{l} \text{gefunden} \\ \text{C} = 47,94 : 6 = 7,99 = 1,437 = 58 \\ \text{H} = 7,57 : 1 = 7,57 = 1,361 = 52 \\ \text{O} = 44,49 : 8 = 5,56 = 1,000 = 40 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{gefunden} \\ \text{C} = 47,94 : 6 = 7,99 = 1,437 = 58 \\ \text{H} = 7,57 : 1 = 7,57 = 1,361 = 52 \\ \text{O} = 44,49 : 8 = 5,56 = 1,000 = 40 \end{array}} \right\} = \text{C}^{58}\text{H}^{52}\text{O}^{40}.$$

100,00.

Die III. Analyse ist als die genaueste zu bezeichnen.

<p>Rhinanthin berechnet</p> $\begin{array}{r} \text{C}^{58} = 348 = 48,33 \\ \text{H}^{52} = 52 = 7,22 \\ \text{O}^{40} = 320 = 44,45 \\ \hline 720 \end{array}$	<p>Die Analyse I, stimmt dann mit der Formel $\text{C}^{58}\text{H}^{52}\text{O}^{40} + 6\text{HO}$ und Analyse II mit der Form. $\text{C}^{58}\text{H}^{52}\text{O}^{40} + 4\text{HO}$ (annähernd).</p>
$\begin{array}{r} 720 \\ 100,00. \end{array}$	

Spaltung des Rhinanthins.

I. 1,63 Grm. weniger reines Rhinanthin (von den Mutterlaugen) wurde in einer Retorte im Wasserbade mit verdünnter Salzsäure eine Stunde lang erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich schon bei gelindem Erwärmen gelbbraun und nach kurzer Zeit schied sich eine beträchtliche Menge schwarzbrauner Flocken aus. Die überdestillirte Flüssigkeit besass einen eigenthümlichen, an Bittermandelöl erinnernden, zugleich aldehydartigen Geruch, doch konnte durch Ausschütteln derselben mit Aether und vorsichtiges Verdunsten desselben nichts Aetherischöliges erhalten werden.

Das schwarzbraune Spaltungsproduct wurde abfiltrirt, gut ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Seine Menge = 0,226 Grm. = 13,9 Proc. vom angewandten Rhinanthin.

Aus dem Filtrate wurde die Salzsäure durch Abdampfen über frischgefälltes kohlen. Bleioxyd und Auskochen des Abdampfrückstandes mit Weingeist entfernt. Die mit Knochenkohle behandelte Flüssigkeit hinterliess nun nach dem Eindunsten einen hellgelben, süsslich und hintennach ganz schwach

bitterlich schmeckenden Syrup, der aber auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure und wiederholtem Auflösen und Verdunstenlassen nichts Krystallinisches ergab. Mit Wasser und Hefe über Quecksilber stehen gelassen, entwickelte eine Probe desselben rasch und reichlich Kohlensäure durch Gährung; auch reducirte eine andere Probe deutlich das Cu^2O^2 zu Cu^2O ; es lag also jedenfalls ein durch Spaltung des Rhinanthins erhaltener Zucker vor

II. Ein mit 1,5 Grm. lufttrocknen reinen krystallisirten Rhinanthin angestellter Spaltungsversuch ergab, auf gleiche Weise ausgeführt, unter denselben Erscheinungen 0,400 Grm. des braunen Spaltungsproductes (bei 100°C . getrocknet); also diesmal 26,7 Proc. des angewandten lufttrocknen Rhinanthins, oder 30,0 Proc. des wasserfreien Rhinanthins.

Die Menge des dabei erhaltenen Zucker's betrug bei 110°C . getrocknet 0,945 Grm. = 63,0 Proc.

Die Lösung desselben drehte in einer 200 MM. langen Röhre die Polarisationssebene um $3^\circ,5$ nach Rechts, woraus das Molecular-Rotationsvermögen desselben sich berechnet zu $[\alpha]_D = + 50^\circ$.

0,448 Grm. des bei 100°C . getrockneten Zuckers gaben bei der Verbrennung 0,511 Grm. CO^2 = 0,139 Grm. C und 0,332 Grm. HO = 0,0369 Grm. H oder in Procenten:

gefunden	berechnet
C = $31,03 : 6 = 5,17 = 1,00 = 12\text{ C}$	30,78 Proc.
H = $8,23 : 1 = 8,23 = 1,59 = 18\text{ H}$	7,70 „
O = $60,74 : 8 = 7,60 = 1,47 = 18\text{ O}$	61,52 „
<hr/> 100,00.	<hr/> 100,00 Proc.

Mit 0,507 Grm. (bei 110°C . getrocknet) des durch die Spaltung erhaltenen Zuckers, (der nach längerem Stehen als dünner Syrup auch noch kleine Mengen von Krystallen ausgeschieden hatte, die die Krystallgestalt des Traubenzuckers zeigten) wurde im Kohlensäureapparate ein Gährungsversuch mit Hefe angestellt. Der Gewichtsverlust CO^2 betrug dabei nur 0,135 Grm. = 26,81 Procent. Das Destillat von der gegohrenen Flüssigkeit zeigte bei Prüfung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so wie mit essigs. Natron und

conc. HO, SO^3 deutlich die Reactionen des Aethylalkohols (Reduction d. Cr^2O^6 zu Cr^2O^3 , Bildung von Aldehyd und Essigäther).

Analyse des braunen Spaltungsproductes des Rhinanthins des Rhinanthogenins.

I. 0,277 Grm. bei 100°C . getrockneten Rhinanthogenins gaben bei der Verbrennung 0,6065 Grm. $\text{CO}^2 = 0,1654$ Grm. C und 0,1525 Grm. $\text{HO} = 0,01694$ Grm. H oder in Procenten:

$$\begin{array}{l} \text{gefunden} \\ \text{C} = 59,71 : 6 = 9,95 = 2,33 = 12 \text{ oder } 14 \text{ C} \\ \text{H} = 6,11 : 1 = 6,11 = 1,43 = 7 \quad \text{,,} \quad 8 \text{ H} \\ \text{O} = 34,18 : 8 = 4,27 = 1,00 = 5 \quad \text{,,} \quad 6 \text{ O} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{gefunden} \\ \text{C} = 59,71 : 6 = 9,95 = 2,33 = 12 \text{ oder } 14 \text{ C} \\ \text{H} = 6,11 : 1 = 6,11 = 1,43 = 7 \quad \text{,,} \quad 8 \text{ H} \\ \text{O} = 34,18 : 8 = 4,27 = 1,00 = 5 \quad \text{,,} \quad 6 \text{ O} \end{array}} \right\} = \text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^6$$

100,00.

II. 0,103 Grm. bei 100°C . getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung 0,2665 Grm. $\text{CO}^2 = 0,0727$ Grm. C und 0,065 Grm. $\text{HO} = 0,00722$ Grm. H oder in Procenten:

gefunden	berechnet
$\text{C} = 70,58 : 6 = 11,76 = 4,2 = \text{C}^{34}$	70,83
$\text{H} = 7,01 : 1 = 7,01 = 2,5 = \text{H}^{20}$	6,95
$\text{O} = 22,41 : 8 = 2,80 = 1,0 = \text{O}^8$	22,22
100,00.	100,00.

Nimmt man bis auf Weiteres die letztere Formel als die des Rhinanthogenins an, so wäre dasselbe homolog mit den Catechuretin $\text{C}^{24}\text{H}^{10}\text{O}^8$; Rhinanthogenin = $\text{C}^{24}\text{H}^{10}\text{O}^8 + \text{C}^{10}\text{H}^{10} = \text{C}^{34}\text{H}^{20}\text{O}^8$.

Die Zersetzung des Rhinanthins in Rhinanthogenin und Zucker fände dann nach der Gleichung statt:

Nach der Rechnung müsste man durch Spaltung des Rhinanthins 40 Proc. Rhinanthogenin erhalten; der Versuch Nr. 2 ergab jedoch nur 30 Proc. desselben.

Die bei 100°C . weggehenden 10,69 Proc. Wasser entsprechen in der Formel des Rhinanthins 9 Aeq. HO , oder unter der Annahme, dass etwas hygroskopisches Wasser eingemengt sei, nur 8 HO , also $\text{C}^{58}\text{H}^{52}\text{O}^{40} + 8\text{HO}$ welches

9,1 Proc. Wasser verlangt. Die Spaltung des Rhinanthins durch verdünnte Salzsäure erfolgt auch schon in der Kälte vollständig.

Von dem braunen Spaltungsproducte des Rhinanthins, dem Rhinanthogenin wurde eine Probe im Silbertiegel mit Kalihydrat vorsichtig geschmolzen, um zu sehen, ob etwa Protocatechusäure oder etwas Aehnliches daraus erhalten werden könnte. Beim Auflösen und Ansäuern der alkalischen Schmelze schieden sich nur Spuren gelblichbrauner Flocken aus. Als die Flüssigkeit hierauf mit Aether ausgeschüttelt wurde, hinterblieb beim Verdunsten des Aetherauszugs nur eine sehr geringe Menge bräunlicher Substanz von schwachsaurer Reaction, welche jedoch keine der Reactionen der Protocatechusäure zeigte, sondern das Eisenchlorid nur schwach violett färbte.

Seit dem vorläufigen Abschluss dieser Untersuchungen, (die noch manche Frage unbeantwortet lassen, so die Beziehungen des schwarzbraunen Spaltungsproductes des Rhinanthins durch wässrige Salzsäure zu dem intensivblauen vergänglichen Spaltungsproducte durch HCl- oder SO^3 haltigen Weingeist, die Veränderung des Rhinanthins durch die Bestandtheile des Mehles beim Backprocess etc.) ist mir abermals ein Mehl zur Untersuchung vorgelegt worden, welches deutlich die Reaction auf beigemengtes Mehl von Rhinanthussamen gab. Das fragliche Roggenmehl wurde mir am 14. October 1869 von der Frau Venus aus Jena im Auftrage des Herrn Dr. Seydel überbracht; das daraus gebackene Brod lag mir nicht vor, es sollte aber ebenfalls blauviolette Farbe besessen haben. Das Mehl selbst sah gelblichgrauweiss aus und gab mit reinem Weingeist von 86 Vol. Proc. ausgekocht ein gelbliches Filtrat, das mit wenig HCl versetzt, beim Erhitzen alsbald eine rein blaue Farbe annahm. —

Wir besitzen an dem Rhinanthin einen farblosen krystallisirbaren Stoff, der alle Eigenschaften eines ächten Extractivstoffes in sich vereinigt, namentlich die von Vanquelin für diese von ihm zuerst aufgestellte Classe von

Pflanzensubstanzen hervorgehobene charakteristische rasche Färbung unter dem Einflusse der Luft zeigt.

Der Fluch der Verächtlichkeit lastete bis heute schwer auf diesen Stoffen, da alles das, was braun und schmierig zurückblieb, wenn ein Pflanzentheil der Analyse unterworfen worden, mit dem Namen Extractivstoff belegt werden durfte. Wir sehen beim Rhinanthin, wie beim Catechin aus der farblosen Substanz plötzlich den humusartigen, schwarzbraunen Stoff herausfallen, dessen Bildung sonst erst durch viel energischere chemische Mittel hervorgerufen wird. Aufforderung genug, um diesen interessanten Stoffen näher nachzuforschen, welche so nahe mit den Huminsubstanzen zusammenhängen, deren Bedeutung für den Haushalt der Natur nicht zu verkennen ist, deren Kenntniss aber immer noch eine sehr unbefriedigende genannt werden muss.

Ueber den farbigen Gerbstoff des Erlenholzes (den Erlenfarbstoff).

Von Dr. F. Dreykorn und Prof. Dr. E. Reichardt in Jena. *)

Das Holz von *Alnus glutinosa* zeigt auf der frischen Schnittfläche eine rasch auftretende, auffällige Veränderung der Farbe, die aus einem hellen Gelb in ein schönes Rothbraun übergeht. Diese Wahrnehmung sowohl, als auch die technische Verwerthung, welche der Erlenfarbstoff früher in der Färberei als Surrogat für andere Gerbstoffe fand, gaben Veranlassung, eine Untersuchung desselben vorzunehmen.

Zur Darstellung des Farbstoffes wurde frisches Sägemehl benutzt. Ein Vorversuch, den Farbstoff aus schon älteren, trockenen Hobelspänen zu bereiten, zeigte zwischen dem so gewonnenen und dem aus Sägemehl erhaltenen Producte, sowohl einen Unterschied in der procentischen Zusammensetzung, als auch in der Löslichkeit und Farbe.

*) Als Separatabdruck aus Dingler's polytechn. Journal. 2. Jahrgang 1870, Bd. 195, S. 157 von den Herrn Verfassern erhalten. H. L.