XVI.

Ueber das Flavin, ein neues Färbematerial.

Von

Ch. R. König,

Assistent am I. Universitäts-Laboratorio und Lehrer an d. Realschule
zu Leipzig.

Seit einigen Jahren kommt von Amerika über England ein Material für die Färberei in den Handel, das den Namen *Flavin* führt, und das namentlich in England in beträchtlichen Quantitäten als Ersatzmittel für die Quercitronrinde gebraucht wird. Es hat sich bei uns bis jetzt wenig Eingang verschafft, wohl hauptsächlich deswegen, weil beim Färben damit einige Vorsichtsmaassregeln beachtet werden müssen, die unsern Färbern, wie es scheint, noch nicht genau genug bekannt sind. Das Pfund Flavin kostet in Leipzig 20 Ngr. und wird auch als Surrogat für die Gelbbeeren (*Bacc. spinæ*) verkauft. Ich hatte Gelegenheit, eine Probe von Flavin, als es 1853 nach Leipzig kam, zur Untersuchung zu erhalten, und erlaube mir in Folgendem die Resultate derselben mitzutheilen.

Bis jetzt ist über das Flavin nur eine Notiz von Napier erschienen, der dasselbe hauptsächlich auf seine technische Verwendbarkeit in der Färberei untersuchte, während ich das Flavin einer ausführlicheren chemischen Untersuchung unterwarf.

J. Napier beschreibt in seinem *Man. of the art of dying*, Glasgow 1853*) das Flavin als ein leichtes Pulver von dunkelbrauner Farbe, das sehr reich an Farbstoff und in manchen Fällen dem Quercitron vorzuziehen sei, doch müssen die mit Flavin erzeugten Farben geschönt werden. Nach Napier's Angaben hinterlässt das Flavin 4,4 p. C. Asche und seine wässrige Auflösung giebt mit Eisensalzen einen schwärzlich-grünen Niederschlag, mit Zinnsalzen und

*) Dingler's polytechn. Journ. Bd. CXL, pag. 297 und Chem. Centralblatt 1856, pag. 493.

Thonerdesalzen schön gelbe Niederschläge. In dem Verhalten der Farbstoffauflösungen oder der damit gefärbten Zeuge gegen verdünnte Schwefelsäure fand Napier einen Unterschied zwischen Flavin und Quercitronrinde*).

Das mir zu Gebote stehende Flavin zeigte folgende Eigenschaften:

Es ist ein feines leichtes Pulver von gelblich-brauner Farbe, das in frischem Zustande sehr schwachen ammoniakalischen Geruch hat. Unter dem Mikroskope zeigt es sich als ein Gemenge aus fast farblosen sehr kleinen Nadeln oder eckigen Körnern und aus gänzlich structurlosen, krümlichen Massen von brauner Farbe. Beim Erhitzen backt es zusammen, erleidet eine angehende Schmelzung, giebt neben Wasserdämpfen gelbe saure Destillationsprodukte, welche beim Erkalten erstarren und im Anfange des Erhitzens Caramel-Geruch verbreiten. Stärker erhitzt entweichen erstickend riechende Dämpfe und es bleibt eine blasige, glänzende Kohle zurück, die nach vollständigem Verbrennen eine röthlich-gelbe Asche hinterlässt. Mit Natronkalk erhitzt giebt das Flavin so wenig Ammoniak, dass es nur Spuren von Stickstoff enthalten kann. Auf dem Platinbleche erhitzt verbrennt es mit Flamme.

Das Flavin wird von kaltem Wasser schwer benetzt, ein grosser Theil davon schwimmt auf dem Wasser; es löst sich in kochendem Wasser unter Zurücklassung eines braunen Rückstandes grösstentheils auf, indem es damit eine intensiv braungelb gefärbte, schwach sauer reagierende

*) Leeshing nahm auf ein Verfahren, das Färbevermögen des Quercitron und des Wau zu erhöhen, ein Patent†) (*Repert. of Patent-Inventions. Jan. 1856, p. 55*). Sein Verfahren besteht darin, das Farbmateriale durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einen Farbstoff von schöner gelber Farbe und von grösserem Färbevermögen umzuwandeln. Es gründet sich diese Methode also auf die Spaltung des Quercitrins in Quercetin und in Zucker und auf das erhöhte Färbevermögen des Quercetins. Beiläufig erwähnt Leeshing, dass sein Verfahren auch bei Flavin angewendet werden könne.

†) Dingler's Journal Bd. CXXXIX. p. 131 und Wagner's Jahresber. für chem. Technologie für 1855, p. 334.

Lösung giebt, aus der sich beim Erkalten sogleich ein reichlicher Niederschlag von bräunlicher Farbe absetzt. Dieser Niederschlag besteht, wie das Mikroskop zeigte, aus kleinen verfilzten, fast farblosen oder nur schwach gelblich gefärbten Nadeln und rhombischen Blättchen, ganz von demselben Ansehen, wie sie sich schon im rohen Flavin zeigten. Die abfiltrirte Flüssigkeit bleibt auch nach längerem Stehen und öfterem Filtriren trübe. Kalter, namentlich aber warmer Alkohol löst bedeutend mehr vom Flavin auf. Die Lösung ist gleichfalls braungelb und reagirt sauer; beim Erkalten scheidet sich daraus Nichts ab. Erst beim Verdunsten des Alkohols bilden sich an den Gefässwänden gelbe, krystallinische Rinden, die unter dem Mikroskope gleiches Ansehen, wie der aus Wasser abgesetzte Niederschlag zeigten.

In Aether ist des Flavin nur in äusserst geringer Menge löslich.

Das in Wasser und Alkohol Unlösliche enthält noch viel organische Substanz.

Aetzende Alkalien lösen das Flavin grösstentheils auf; die anfangs gelbe Lösung bräunt sich an der Luft mehr und mehr und giebt mit verdünnten Säuren versetzt einen bräunlichen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus Wasser von schön gelber Farbe erhalten werden kann.

Concentrirte Mineralsäuren zerstören das Flavin beim längeren Erwärmen; verdünnte Säuren dagegen, besonders verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure, geben beim Erwärmen damit intensiv gelb gefärbte Lösungen, aus welchen sich nach dem Filtriren, besonders wenn man die beiden erstgenannten Säuren angewendet hat, ein reichlicher Niederschlag von viel schönerer gelber Farbe, als der aus der wässrigen Lösung entstandene ausscheidet. Auch dieser Niederschlag ist krystallinisch.

Der wässrige Auszug des Flavins zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten: Er giebt mit Bleilösungen einen chromgelben, mit basisch - essigsaurem Bleioxyd orangerothen Niederschlag, mit Thonerdesalzen und Ammoniak eine röthlich-gelbe Fällung und mit Eisenchlorid schmutzig-grüne Färbung. Mit salpetersaurem Silberoxyd

geringe Fällung von Chlorsilber, beim Erwärmen mit dem Silbersalze eine Reduction desselben. Mit Zinnchlorür einen starken gelben und mit Zinnchlorid geringen Niederschlag, mit Kupfervitriol geringe grüne Fällung. Chlorcalcium giebt mit der Farbstofflösung einen gelben Niederschlag, die weingeistige Lösung desselben wird durch eine Lösung von eisenfreiem Chlorcalcium in Alkohol nicht gefällt.

Die qualitative Analyse der Asche zeigte, dass dieselbe viel Kalk und Eisen enthält, ausserdem Phosphorsäure, Spuren von Kali, Chlor und Schwefelsäure und etwas Sand. In der 1853 untersuchten Probe von Flavin fand ich ausserdem noch Spuren von Zinn, die in dem neuerdings geprüften Flavin einer andern Sendung nicht gefunden wurden.

Diesen Prüfungen und der mikroskopischen Untersuchung zufolge, lässt sich vermuthen, dass das Flavin ein Edukt, wahrscheinlich der eingedampfte wässrige Auszug einer Pflanzensubstanz ist. Nach dieser Ansicht erklärt sich der geringe Gehalt an Zinn in der ersten Probe, wenn man annimmt, dass das Eindampfen in verzinnnten Kesseln vorgenommen worden ist.

Bei näherer chemischer Untersuchung, wobei ich vorzüglich die Natur des krystallinischen Bestandtheils zu ermitteln suchte, fanden sich in dem untersuchten Flavin 10,1 p. C. Wasser und 5,2 — 6,1 p. C. Asche.

Es gab an 80procentigen Alkohol 81 p. C. lösliche Bestandtheile ab. Die Lösung enthält aber noch viele Nebenbestandtheile des Flavins und giebt erst bei sehr starkem Eindampfen einen Niederschlag, der sich selbst nach 2—3maligem Umkrystallisiren noch nicht rein zeigte.

In kochendem Wasser lösten sich 57,8 p. C. vom Flavin auf. Beim Erkalten der Lösung schied sich daraus ein reichlicher Niederschlag ab, der nach 3maligem Umkrystallisiren aus Wasser vollständig aschenfrei erhalten wurde und wie die quantitative Analyse zeigte, nur in seinem Gehalte an Wasser von dem aus sehr verdünnter Essigsäure abgeschiedenen reinen Farbstoff abwich.

Wasser, welches mit Essigsäure schwach angesäuert war, erwies sich als das vortheilhafteste Lösungsmittel. Zur Reindarstellung des Farbstoffs wurde deshalb Flavin wiederholt mit sehr verdünnter Essigsäure ausgekocht und die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade concentrirt. Sie schied beim Erkalten reichlich gelbe Flocken des Farbstoffes ab. Der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst und darauf noch 1—2mal umkrystallisirt.

Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff hatte das Ansehen einer glänzenden blättrigen Masse von sehr heller Schwefelfarbe mit einem Stiche in's Grüne. Unter dem Mikroskope zeigte er sich bestehend aus dünnen, ziemlich langen und fast farblosen Nadeln, ohne alle Beimischung der in nur einmal umkrystallisirter Substanz stets enthaltenen krümligen Massen von bräunlicher oder gelblicher Farbe.

Der Farbstoff des Flavins zeigte also alle Eigenschaften der von Weiss, Bornträger, Rochleder und Hlasiwetz sowie von Stein untersuchten Rutinsäure, welche, wie Hlasiwetz *) gezeigt hat, identisch ist mit dem als *Quercitrin* bezeichneten Farbstoff der Quercitronrinde. Die Gleichheit des Farbstoffs des Flavins mit der Rutinsäure oder dem Quercitrin wurde endlich durch die quantitative Analyse des reinen Farbstoffes bestätigt, welche folgende Resultate gab:

0,501 Grm. aus Wasser krystallisirter Farbstoff gaben nach dem Trocknen bei 100° C. durch Verbrennen mit Kupferoxyd:

0,982 Kohlensäure und 0,223 Wasser.

Hieraus berechnen sich folgende Werthe:

In 100 Theilen			
	Acq.	Berechn.	Gefund.
C	216	53,59	53,46
H	19	4,71	4,96
O	168	41,70	41,58
	403	100,00	100,00

*) Dies. Journ. LXVII, p. 97 und 126.

Das Bleisalz, dargestellt durch Fällen einer weingeistigen Lösung des Farbstoffs mit einer weingeistigen Lösung von essigsauerm Bleioxyd, wobei die erste Lösung im Ueberschuss vorhanden war, gab 44,0 p. C. Bleioxyd.

Nimmt man mit Rigaud und Hlasiwetz die Zusammensetzung des Bleisalzes nach der Formel $C_{36}H_{20}O_{22} + 3PbO$ an, so berechnet sich hieraus ein Gehalt von 44,8 Bleioxyd.

Zur weiteren Bestätigung der Identität des Flavinfarbstoffes mit Rutinsäure oder Quercitrin untersuchte ich die Zersetzungsprodukte desselben.

Es war nämlich das Verhalten des Farbstoffes gegen verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, was schon in der Voruntersuchung meine Aufmerksamkeit erregte. Ich fand die Beobachtungen von Stein *) und von Rigaud **) über die Spaltung der Rutinsäure oder des Quercitrins durch diese Säure in Zucker und einen Farbstoff von viel tieferer Farbe, das *Quercetin*, vollkommen bestätigt.

Das aus dem Flavin-Farbstoff abgeschiedene Quercetin zeigt alle Eigenschaften, wie sie Rigaud u. A. an demselben beobachtet haben.

Versuche, welche ich in kleinem Maasstabe machte, mit verschiedenen Salzen gebeizte Zeuge durch den wässrigen Auszug des Flavins oder die Lösung des reinen Farbstoffs zu färben, gaben mir ganz dieselben Resultate, wie sie durch Versuche Anderer erhalten wurden. Diese Versuche bestätigen die Angabe Leeshing's, dass sein Verfahren, nach welchem aus dem Quercitrin sich Quercetin bilden muss, mit Vortheil auch bei dem Flavin angewandt werden kann.

Die Resultate meiner Untersuchung scheinen hiernach die u. A. von Muspratt (Dingler's polyt. J. CXLII. 317) ausgesprochene Ansicht, dass das Flavin der Farbstoff der

*) Dies. Journ. LVIII, p. 399.

**) „ „ LXIII, p. 94.

Quercitronrinde sei, zu bestätigen; ein vollständiger Beweis dafür sind sie jedoch nicht, da die Rutinsäure in so verschiedenen Pflanzen vorkommt.

XVII.

Ueber das Guanin.

Dr. C. Neubauer und G. Kerner haben einige Verbindungen des Guanins dargestellt, die einen weiteren Beitrag zur Kenntniss dieses Körpers liefern. (Ann. d. Chem. und Pharm. CI, 318.)

Das erforderliche Guanin gewannen die Verf. aus peruanischem Guano, wovon 10 Pfund etwa 13,5 Grm. reines Guanin lieferten. Man erwärmt etwa 10 Pfund Guano, der zu einem dünnen Brei gerieben ist, mit einer aus 3—4 Pfund Kalk angefertigten dünnen Kalkmilch, bis die Flüssigkeit nur noch schwach grünlich erscheint, colirt und kocht nochmals mit Wasser den Rückstand aus; schliesslich wird abgepresst. Die vereinigten durch Absetzenlassen geklärten Flüssigkeiten werden vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt, wobei sich nebst ein wenig Harnsäure alles Guanin abscheidet, und der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird nach dem Anrühren zu dünnem Brei mit Salzsäure versetzt. Dabei bleibt die Harnsäure ungelöst und aus dem erkaltenden Filtrat erhält man salzsaures Guanin in gelblichen Krystalldrusen, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren oder schneller durch Ueberführen in die Verbindung mit Quecksilberchlorid (s. unten) farblos gemacht werden.

Durch Zusatz von Ammoniak zur salzsauren Lösung scheidet sich reines weisses Guanin aus. Die Analysen desselben führten zu der schon von Unger gefundenen Zusammensetzung $C_{10}H_5N_5O_2$, in 100 Th.:

C	39,64
H	3,41
N	46,25